



111
2 EJ

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

**LA CONTAMINACION ATMOSFERICA
EN LA ZONA METROPOLITANA
DE LA CIUDAD DE MEXICO**

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
INGENIERO QUIMICO
P R E S E N T A

RICARDO ALBERTO ZETINA GOMORA

MEXICO, D. F.

1989.

**TESIS CON
FALSA DE ORIGEN**



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

I N D I C E

CAPITULO I	ANTECEDENTES	1
CAPITULO II	FUENTES DE CONTAMINACION Y CONTAMINANTES	4
2.1	Introducción	4
2.2	Fuentes de contaminación	6
*	Contaminantes Atmosféricos	9
*	Origen y Destino de los Compuestos del Azufre .	12
*	Origen y destino de los Compuestos del Nitrógeno	14
*	Origen y Destino de los Hidrocarburos	17
*	Origen y destino del Monóxido de Carbono	18
*	Compuestos de los Halógenos (Cloro y Fluor principalmente)	19
*	Partículas en Suspensión	19
2.3	Aspectos Meteorológicos	24
*	Antecedentes	24
*	Meteorología de la Contaminación del Aire	25
*	Inversión Térmica	26
2.4	Efectos de la Contaminación del Aire Sobre la Salud Humana	31
*	Monóxido de Carbono	35
*	Dióxido de Azufre	36
*	Dióxido de Nitrógeno	39
*	Oxidantes Fotoquímicos	39
*	Plomo	40

CAPITULO III	ASPECTOS FISICOQUIMICOS Y FOTOQUIMICOS	46
3.1	Aspectos Fisicoquímicos	46
*	Difusión	46
*	Ley de Stoke-Einstein	47
*	Absorción	51
*	Adsorción	52
*	Turbidez	56
3.2	Aspectos Fotoquímicos	58
*	Introducción	58
3.3	La Luz Modelo Ondulatorio y Modelo Cuántico ..	60
*	Mecanismos y Experimentación en Fotoquímica ..	64
*	Leyes de la Fotoquímica	67
3.4	Reacciones Fotoquímicas en la Atmósfera	69
	Reacciones de los Oxidos de Nitrógeno en la <u>At</u> <u>m</u> ósfera	76
*	Ciclo fotoquímico Básico del NO, NO ₂ y O ₃	76
*	Reacciones Adicionales	77
	Reacciones de los Hidrocarburos en la <u>Atm</u> ósfe- <u>ra</u>	79
*	Mecanismos de Oxidación de los Hidrocarburos - en la Contaminación del Aire	80
*	Reacciones de Oxidación del Atomo de Oxígeno .	81
	Reacciones de Oxidación de los Radicales Hidró- xilo (ó Hidróxido)	83
	Reacciones de Oxidación de Ozono	85
	Mecanismos de Oxidación de los Hidrocarburos - Oxigenados en la Contaminación del Aire	88

	Fotólisis de Aldehidos	88
	Reacción de los Radicales Libres	89
	Reacciones con el NO	90
	Reacciones con el NO ₂	90
	Reacciones Radical-Radical	91
3.5	Smog Fotoquímico	91
	Mecanismo Cinético Cualitativo para el Smog - Fotoquímico	95
	Papel del Monóxido de Carbono en el Smog Foto- químico	100
3.6	Reacciones de los Oxidos de Azufre en la Atmós- fera	100
	* Oxidación Fotoquímica del SO ₂ en Mezclas de Hi- drocarburos, Oxidos de Nitrógeno y Aire	104
3.7	Los Aerosoles en la Atmósfera	106
	* Fuentes de Aerosoles	108
	* Procesos Dinámicos con Efecto Sobre los Aerso- les	109
	* Dinámica de los Aerosoles	112
CAPITULO IV	REDES DE MONITOREO ATMOSFERICO	114
4.1	Objetivos de la Red de Monitoreo	114
4.2	Diseño de una Red de Monitoreo	114
	* Información Necesaria Para el Diseño de la Red	116
	* Tamaño de la Red	116
	* Frecuencia de Muestreo	116
	* Características del Sitio de Muestreo	117
	* Obtención, Análisis y Procesamiento de Datos ..	118

4.3	Redes de Monitoreo Atmosférico en la Zona Me- tropolitana de la Ciudad de México	120
4.4	Índice Metropolitano de la Calidad del Aire - (IMECA)	127
CAPITULO V NORMAS DE CALIDAD DEL AIRE		130
5.1	Antecedentes	130
5.2	Legislación Mexicana en Materia de la Contamina- ción Ambiental	131
*	Legislación General	131
*	Disposiciones Sanitario - Ambientales	132
*	Ley Sobre Obras Públicas	133
*	Código Sanitario de los Estados Unidos Mexica-- nos	133
*	Ley Federal de Protección al Ambiente	134
5.3	Normas de Calidad del Aire	136
CAPITULO VI EQUIPO Y DISPOSITIVOS ANTICONTAMINANTES		140
6.1	Introducción	140
6.2	Cámaras de Sedimentación	142
6.3	Ciclones	144
6.4	Precipitadores Electroestáticos	147
6.5	Colectores de Polvos del Tipo de Bolsas	150
	Factores Determinantes que Afectan la Selección de los Colectores de Polvos del Tipo Bolsas ...	156
6.6	Equipos Para la Eliminación de Contaminantes - por Vfa Húmeda	159
	Clasificación de los Diversos Lavadores de - Gases	163

6.7	Criterios de Diseño y Selección de Equipos para el Control de la Contaminación Atmosférica.	167
6.8	Control de la Emisión Vehicular en Motores de Gasolina	174
CAPITULO VII	MEDIDAS DE CONTROL	180
	CONCLUSIONES	184
	BIBLIOGRAFIA	186

CAPITULO I
ANTECEDENTES

El desarrollo industrial de México tuvo sus inicios a fines del siglo XIX con la instalación de empresas textiles, de cemento, de fabricación de cerveza y alimentos, entre otras. Sin embargo, es hasta la década de los cuarenta cuando, por la escasez de bienes manufacturados a causa de la Segunda Guerra Mundial se inicia realmente el desarrollo industrial del país.

Este desarrollo, durante las décadas de los cincuenta y sesenta tuvo como características fundamentales, las siguientes :

- a) Se avocó básicamente a satisfacer la demanda interna, prevaleciendo plantas industriales de tamaño reducido y baja productividad, no pudiendo competir con los mercados internacionales, ni en calidad, ni en costo.
- b) Dada la concentración territorial de la demanda interna en tres puntos del país.- Valle de México, Guadalajara y Monterrey, el desarrollo industrial se concentró en ellos con los consecuentes - costos sociales entre los que se incluyen la contaminación y el deterioro ambiental.
- c) La producción industrial se orientó a la sustitución de las importaciones de bienes de consumo, buscando equilibrar la balanza de pagos, teniendo como consecuencia negativa la falta de integración vertical y horizontal de la producción industrial.

d) Desde el punto de vista del mercado externo se mantuvo la estructura de país exportador de materias primas ,con el consecuente - agotamiento de los recursos naturales que, con un mínimo valor - agregado,eran destinados al comercio exterior.

e) Las características particulares del mercado interno propiciaron, a su vez,una estructura industrial polarizada,por una parte en - un pequeño grupo de grandes empresas jerárquicas, en las ramas - productivas de mayor demanda y crecimiento,y por otra,en multitud de pequeñas empresas familiares y artesanales que subsisten en condiciones precarias.

Como resultado de este desarrollo caótico,el medio ambiente en México ha presentado dos facetas distintas,simultáneas y problemáticas; por una parte,los grandes núcleos urbanos,en los desarrollos industriales ,se presenta un deterioro ambiental cada vez más significativo,por la contaminación del aire,del agua y del suelo,por el inadecuado manejo de los recursos naturales y por un explosivo índice de crecimiento demográfico;por otra parte,en infinidad de comunidades rurales,la población se enfrenta a la ausencia casi total de los requerimientos sanitarios básicos : vivienda,agua potable,drenaje,etc, lo cual provoca un medio ambiente inadecuado para los asentamientos humanos existentes.

En el aspecto concretamente ambiental,el desarrollo descrito ha tenido como consecuencia directa :

a) El crecimiento macrocefálico de unas cuantas poblaciones, - siendo la ciudad de México el ejemplo más crítico de ello.

b) Un desarrollo industrial basado en tecnologías de importación, generalmente obsoletas, que no toman en cuenta sistemas de control de emisiones contaminantes y que en su mayoría, son ineficientes y grandes consumidores de energía.

Lo anterior ha dado una serie de problemas críticos que requieren de soluciones que protejan, restauren y mejoren el medio ambiente.

Para ello es necesario contar con un conocimiento profundo de los ecosistemas y la interrelación que guardan sus variables en el equilibrio.

Con estos antecedentes de tipo general, la presente tesis trata de analizar de manera específica, la problemática ambiental en lo que a materia de contaminación atmosférica se refiere de la Zona Metropolitana del Valle de México, como ha sido afectada y las medidas de control actualmente disponibles.

CAPITULO II

FUENTES DE CONTAMINACION Y CONTAMINANTES

2.1 Introducción.

La atmósfera se compone principalmente de nitrógeno, oxígeno y varios gases nobles, cuyas concentraciones han permanecido considerablemente estables a lo largo del tiempo. Sin embargo, un cierto número de otros gases y vapores está también presente en cantidades relativamente pequeñas y a veces muy variables. El vapor de agua el dióxido de carbono y el ozono, así como los contaminantes comunes del aire urbano pertenece a esta segunda categoría.

A pesar de su naturaleza aparentemente invariable, la atmósfera es en realidad un sistema dinámico, cuyos componentes gaseosos están continuamente siendo intercambiados con la vegetación, los océanos y los organismos vivos.

Los llamados ciclos de los gases atmosféricos comprenden toda una serie de procesos químicos y físicos. Por una parte hay una producción de gases originados en la propia atmósfera por procesos químicos (fotoquímica), por actividad biológica así como por las actividades industriales y humanas. De otra parte, los gases son eliminados de la atmósfera por la actividad biológica, por los procesos físicos en la atmósfera, tal como la formación de partículas de mayor tamaño (aglomeración), sedimentación y asimilación del agua y tierra.

Según el contaminante de que se trate, el tiempo de permanencia media de una molécula de gas introducida en la atmósfera puede oscilar entre algunas horas y varios años.

La mayoría de las especies consideradas como contaminantes atmosféricos (en una región donde su concentración supere ampliamente los niveles ambientales de fondo) provienen tanto de fuentes naturales como de fuentes artificiales. Por esta razón, cuando se trata de determinar el efecto que las emisiones de contaminante puedan tener en la atmósfera en general, es esencial entender los ciclos atmosféricos de los gases contaminantes, incluyendo tanto las fuentes naturales y antropogénicas como los principales mecanismos de eliminación.

Consideremos de manera mas detallada los elementos del problema de la contaminación atmosférica, en la Zona Metropolitana de la Ciudad de México.

La figura 2.1 resume los componentes del sistema de la contaminación del aire bajo la forma de un diagrama esquemático.

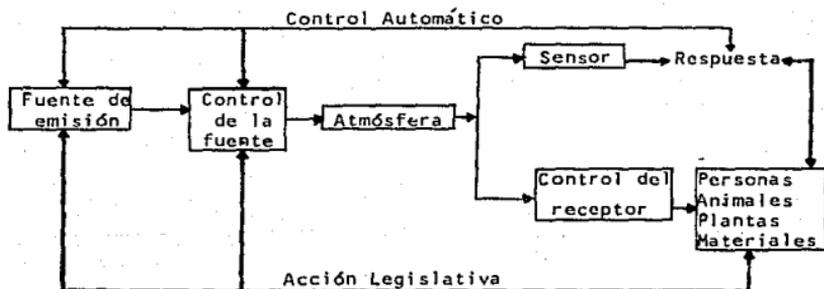


fig. 2.1 El sistema de la contaminación atmosférica. Cada cuadro representa un proceso determinado de la cadena de acontecimientos que va desde la formación de los contaminantes en la fuente hasta la detección de los mismos.

El origen de la contaminación del aire es la fuente de emisión.

Las fuentes de emisión mas importantes son :

- 1) los transportes
- 2) la producción de energía eléctrica
- 3) la incineración de residuos
- 4) el consumo de combustibles comerciales y domésticos
- 5) los procesos industriales.

Los controles de las fuentes están directamente asociados con las - fuentes de emisión ; son aparatos o procedimientos operativos que - impiden que algunos de los contaminantes producidos por la fuente de emisión lleguen a la atmósfera.

Entre los controles de fuente típicos se encuentra el uso de aparatos para la limpieza de gases, la sustitución de un combustible que origine menores emisiones que otro, así como las modificaciones del propio proceso generador.

2.2 Fuentes de Contaminación.

Aún cuando existen fuentes naturales de contaminación atmosférica - como las erupciones volcánicas, las tólveneras y los incendios forestales, son las fuentes antropogénicas (que son las causadas por el hombre) las que ocupan la atención de esta sección.

Estas últimas se clasifican a su vez en fuentes fijas .- la actividad industrial (la cual comprende las industrias mencionadas en la tabla 2.1) y las móviles .- los vehículos automotores.

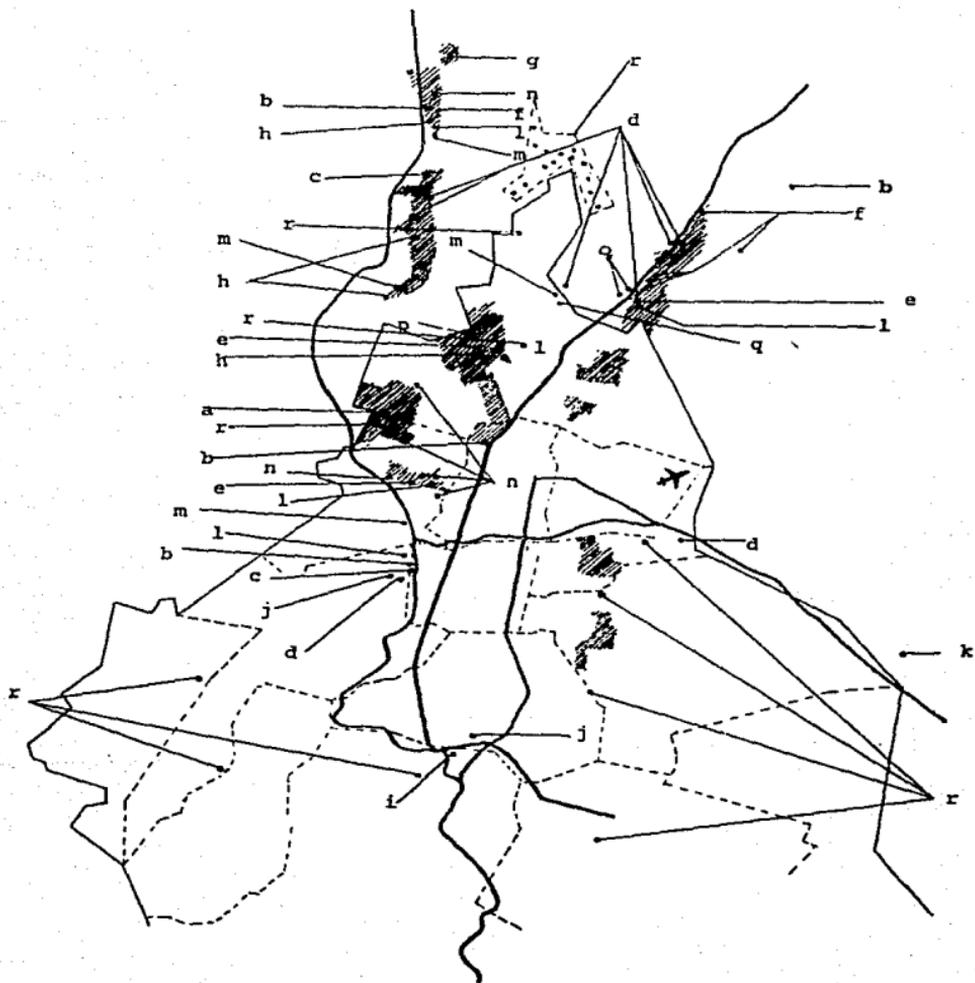
La combustión empleada para obtener calor, generar energía eléctrica o movimiento, es el proceso de emisión de contaminantes más significativo.

Tabla 2.1 Localización de industrias contaminantes en la zona metropolitana de la ciudad de México.

Principales Industrias**	Localizar en fig 2.2
Refinería de Petróleo	a
Plantas Termoeléctricas	b
Plantas de Cemento	c
Fundiciones	d
Industrias de Jabón y Detergentes	e
Industrias Químicas	f
Industrias de Fertilizantes	g
Plantas de Ácido Sulfúrico	h
Industrias de Papel y Celulosa	i
Productora de Asfalto	j
Mineras no Metálicas	k
Metalurgia no Ferrosa	l
Industrias del Vidrio	m
Industria Huleira	n
Fabricación de Pesticidas	o
Rastro	p
Producción de Fibra de Vidrio	q
Tabiqueras.	r

**El orden seguido no indica su importancia como contaminante. (Información proporcionada por la Secretaría de Desarrollo Urbano y Ecología).

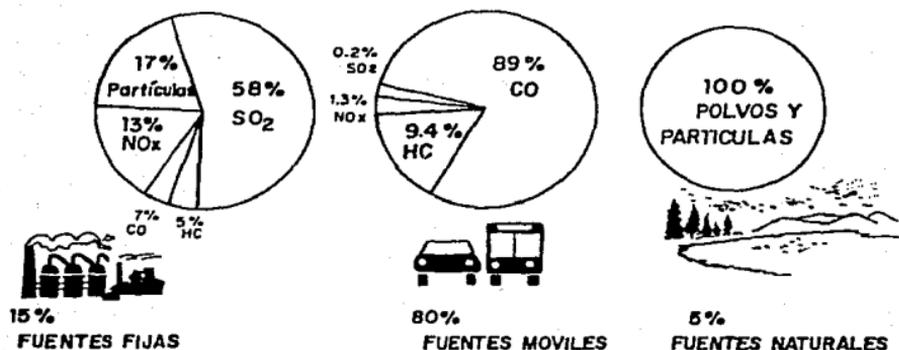
fig. 2.2 Localización de industrias contaminantes en la Zona Metropolitana de la Ciudad de México.



Es importante señalar que dadas las características tan particulares que se presentan en el Valle de México que existe un tercer tipo de fuente, el cual llega a tomar una importancia significativa dentro de los procesos fotoquímicos, y esta es la fuente de origen natural.

En la figura 2.3 se menciona el diagnóstico de la calidad del aire para la Zona Metropolitana de la Ciudad de México para el año de 1985.

fig. 2.3 Diagnóstico de la calidad del aire para la Zona Metropolitana de la Ciudad de México.



* Contaminantes Atmosféricos

Existe una variedad tan grande entre las sustancias capaces de permanecer en el aire, que resulta difícil establecer una clasificación ordenada de las mismas. Sin embargo los contaminantes

atmosféricos pueden dividirse en dos grandes grupos :

- 1) Contaminantes Primarios.-son aquellos procedentes directamente de las fuentes de emisión.
- 2) Contaminantes Secundarios.-son aquellos originados por la interacción química y/o fotoquímica entre los contaminantes primarios y los componentes normales de la atmósfera en presencia u ausencia de luz solar.

El análisis de las emisiones procedentes de varias fuentes nos proporciona información sobre el tipo y la cantidad de contaminantes primarios emitidos por estas fuentes, generalmente en términos de especie química y estado físico en que se encuentran - (gotas, gas, líquidos, partículas), mientras que mediciones realizadas en la atmósfera sirven para identificar los contaminantes secundarios.

Las sustancias consideradas normalmente como contaminantes atmosféricos pueden clasificarse de la siguiente manera:

- 1) Compuestos de Azufre (SO_x).
- 2) Compuestos de Nitrógeno (NO_x).
- 3) Compuestos de carbono (excepto el monóxido y dióxido de carbono).
- 4) Monóxido de Carbono y Dióxido de Carbono.
- 5) Compuestos de los Halógenos (Cloro y Fluor principalmente).
- 6) Partículas en Suspensión.
- 7) Compuestos Radioactivos.

La primera observación que podemos hacer sobre la lista previa-

mente establecida es que la clasificación se realiza tanto con un criterio químico como con un criterio físico, ya que las partículas se clasifican de acuerdo con su estado físico, mientras que las otras partículas están definidas con respecto a su estado químico. Esta circunstancia está de acuerdo con la habitual manera de clasificar los contaminantes atmosféricos seguida casi en todas las publicaciones hechas sobre el tema.

En el presente trabajo no se hablará de los contaminantes radioactivos por su carácter especial.

Los contaminantes secundarios resultan de reacciones químicas en la atmósfera. Varios tipos de reacciones pueden ocurrir en la atmósfera y son:

- 1) Reacciones térmicas en fase gaseosa.
- 2) Reacciones fotoquímicas en la fase gaseosa.
- 3) Reacciones térmicas en fase líquida (en gotitas de líquido).

Las reacciones térmicas en fase gaseosa provienen de la colisión de las moléculas con los niveles de energía apropiados; constituyen el tipo normal de reacciones químicas. Las reacciones fotoquímicas por otra parte, implican la disociación o excitación de una molécula una vez que esta ha absorbido cierta radiación.

Las reacciones en fase líquida son generalmente de naturaleza iónica, pudiendo ser catalizadas por las sustancias presentes en el líquido. Las superficies de las gotas de líquido o de las partículas sólidas pueden proporcionar el lugar apropiado para reacciones que no ocurrirían de otro modo.

Además de los contaminantes secundarios previamente mencionados e integrados por compuestos de Azufre, Carbono y Nitrogeno, el Ozono (O_3) es otro contaminante secundario muy importante el cual estudiaremos en forma amplia en el capítulo tres.

* Origen y Destino de los Compuestos del Azufre.

Los principales compuestos del azufre en la atmósfera son SO_2 , H_2S , H_2SO_4 , SO_3 y las sales de ácido sulfúrico (SO_4^{2-}). Las fuentes de los compuestos atmosféricos del azufre son la combustión de los hidrocarburos fósiles, la descomposición y la combustión de materia orgánica.

Consideremos ahora el SO_2 , cuyo destino principal en la atmósfera es su oxidación a SO_3 . Dicha oxidación tiene lugar por medio de uno de los procesos siguientes :

- 1) Catalítico
- 2) Fotoquímico

cada uno de estos procesos será analizado detalladamente en el capítulo tres.

El proceso catalítico prevalece en condiciones muy húmedas cuando las gotitas de agua absorben fácilmente el SO_2 . Si la gotita de agua solo contiene SO_2 , no ocurre prácticamente ninguna reacción. Sin embargo, la presencia de ciertas sustancias ajenas, tales como sales metálicas (por ejemplo de Fe^{3+} , Mn^{2+}) ó NH_3 hacen que el SO_2 y el oxígeno disuelto en la gotita reaccionen rápidamente con formación de sulfatos, SO_4^{2-} . Por ejemplo la presencia de NH_3 disuelto no solo origina la formación de sulfato de

amonio $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, sino que también puede aumentar la solubilidad del SO_2 en la gota. El proceso fotoquímico esta asociado con condiciones diurnas de baja humedad. La primera etapa del proceso es la absorción de luz por una molécula de SO_2 , dando lugar a una molécula con mayor energía. Esta molécula activada de SO_2 puede reaccionar entonces con O_2 a un ritmo mucho mas rápido que las moléculas de SO_2 ordinarias, para producir SO_3 . Si están presentes además ciertos óxidos de nitrógeno e hidrocarburos, este proceso de oxidación puede ser substancialmente acelerado. El SO_3 formado a partir del SO_2 reacciona casi inmediatamente con H_2O para formar ácido sulfúrico (H_2SO_4). El ácido sulfúrico se combina fácilmente (a nivel atmosférico) con gotitas de agua (rocío) para dar una solución de ácido sulfúrico.

La figura 2.4 resume el destino de los compuestos de azufre en la atmósfera, así como las correspondientes estimaciones de su vida media.

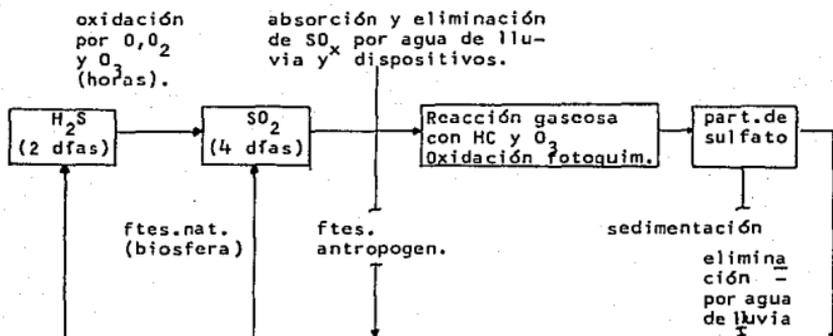


fig 2.4 Destino de los compuestos del azufre en la atm.

El azufre queda fácilmente eliminado de la atmósfera a través de varios procesos:

- 1) retención y arrastre por agua de lluvia
- 2) difusión en la tierra o vegetación
- 3) sedimentación de partículas secas de sulfato.

La retención por agua de lluvia incluye todos los procesos que tienen lugar en el interior de las nubes y que contribuyen a la eliminación de diversas especies atmosféricas; mientras que el arrastre por agua de lluvia consiste en el proceso de eliminación directa de estas mismas especies, causada por la precipitación pluvial.

El tercer mecanismo de eliminación es la sedimentación de las partículas de sulfato en la vegetación y en las superficies sólidas. Suponiendo que el SO_2 y el sulfato son eliminados con bastante eficiencia después de que han sedimentado, y dado que la concentración molar de partículas de sulfato es aproximadamente igual a la de SO_2 en la tropósfera, puede estimarse que la cantidad anual de sedimento seco de sulfato sobre los continentes es aproximadamente la misma que la difusión de SO_2 en la vegetación.

* Origen y Destino de los Compuestos del Nitrógeno.

Los principales compuestos del nitrógeno en la atmósfera son N_2O , NO , NO_2 , NH_3 y las sales de NO_2^- , NO_3^- y NH_4^+ . El primero de estos compuestos el óxido de nitrógeno (N_2O), es un gas incoloro emitido en casi su totalidad por fuentes naturales, principalmente por acción bacteriana en el suelo y por la reacción entre N_2 ,

O y O₃ en la alta atmósfera. Se emplea este gas como anestésico y se le conoce comúnmente como gas hilarante. Es inerte químicamente bajo condiciones normales de temperatura y no está considerado como un contaminante atmosférico. El segundo el óxido nítrico (NO), es emitido por fuentes antropogénicas. La combustión de carburantes a altas temperaturas es la principal fuente artificial de NO.

El dióxido de nitrógeno (NO₂) es emitido junto con el NO (de los procesos de combustión antes mencionados), y se origina además por la oxidación del NO en la atmósfera. Tanto el NO como el NO₂ están considerados como contaminantes del aire. Otros óxidos del nitrógeno, tales como el N₂O₃, N₂O₄, NO₃, y el N₂O₅ están presentes en la atmósfera en concentraciones muy bajas y no nos preocupan como contaminantes atmosféricos. Aunque el amoníaco (NH₃) es emitido principalmente por fuentes naturales, puede llegar a ser un contaminante atmosférico, cuando es emitido en cantidades suficientemente grandes como para producir concentraciones locales más elevadas que la concentración ambiental. Por último las sales amoniacas y los nitratos son emitidos en cantidades significativas, pero no se producen por conversión de NO, NO₂ y NH₃. El óxido nítrico y el dióxido de nitrógeno pueden reaccionar con átomos de oxígeno para ser interconvertidos, o bien pueden formar NO₃, OH, o HO₂ para dar lugar al ácido nitroso (HNO₂) y al ácido nítrico (HNO₃).

El NH₃ atmosférico resulta principalmente de la descomposición biológica en la superficie de la tierra. El destino del NH₃ en

la atmósfera es uno de los siguientes:

1. Absorción en la superficie húmeda para formar NH_4^+
2. Reacción con un ácido tanto en fase gaseosa como condensado para formar NH_4^+ .
3. Oxidación a NO_3 .

Las posibilidades 1 y 2 representan el destino de aproximadamente un 75% del NH_3 mientras que la posibilidad 3 representa el 25% restante.

Los óxidos de nitrógeno son normalmente eliminados de la atmósfera a través de la formación de partículas. En último término, la mayoría de los óxidos de nitrógeno se convierten en nitratos que a su vez son eliminados por retención en las nubes, arrastre por agua de lluvia y sedimentación en forma seca.

La fig. 2.5 resume el ciclo del nitrógeno con respecto a las especies importantes en la contaminación del aire.

fig. 2.5 Ciclo de nitrógeno para los componentes del nitrógeno de interés en la contaminación atmosférica.



* Origen y Destino de los Hidrocarburos.

Nos hemos ocupado hasta ahora de las especies fácilmente identificables, tales como SO_x y NO_x . Desgraciadamente, los hidrocarburos emitidos a la atmósfera por fuentes artificiales y naturales son tan numerosas que no es posible medir todas las especies individuales ni estimar el ritmo de emisión de cada una de ellas. Como resultado, cuando se estudian los hidrocarburos en relación con la contaminación del aire, es frecuente que no podamos especificar más que las cantidades en que ciertas clases están presentes.

En esta sección, sólo trataremos de aquellos hidrocarburos que existen en la atmósfera en la fase gaseosa (en general aquellos que contienen un número de átomos de carbono igual o inferior a cinco).

La combustión de gasolina representa la contribución individual más importante a las emisiones artificiales de hidrocarburos..

El mecanismo específico que rige la eliminación de los hidrocarburos en la atmósfera depende de la especie individual que se considere.

La mayoría de las emisiones enumeradas en la tabla 2.2 ocurren en zonas urbanas, donde la transformación de los hidrocarburos - en otros compuestos orgánicos se produce rápidamente en presencia de óxidos de nitrógeno (NO_x).

tabla 2.2 Fuentes antropogenicas de hidrocarburos.

Fuente
Carbón
Energía
Industrial
Dóme'stico y comercial.
Petróleo
Refinerías
Gasolinerías
Evaporación
Otros:
• Utilización de disolventes
• Incineración
• Combustión de madera

* Origen y Destino del Monóxido de Carbono.

A excepción del CO_2 , el monóxido de carbono es el contaminante de aire mas abundante de la baja atmósfera.

Las emisiones artificiales de CO superan en cantidad la masa de las emisiones antropogénicas de todos los demás contaminantes - atmosféricos combinados como se ha podido apreciar en la fig.2.3.

No se puede considerar al bióxido de carbono (CO_2) como un contaminante atmosférico, sino como el producto normal de la combustión de las materias orgánicas y de los combustibles fósiles.

Tabla 2.3 Fuentes antropogénicas estimadas de monóxido de carbono.

Fuente
Vehículo a motor
Otras fuentes móviles
Combustión de carbón
Combustión de petróleo
Procesos industriales
Refinación de petróleo
Incineración de residuos sólidos

* Compuestos de los Halógenos (Cloro y Fluor principalmente).

Algunos compuestos de los halógenos tales como el HCl y HF se originan en ciertas operaciones de la industria química y metalúrgica.

Los compuestos de fluor son irritantes y peligrosos para las personas y las plantas, incluso cuando están presentes en concentraciones muy bajas.

Sin embargo, no nos detendremos más en los compuestos de los halógenos, porque solo constituye un porcentaje muy bajo de los contaminantes atmosféricos que se presentan en la Zona Metropolitana de la Ciudad de México.

* Partículas en Suspensión.

La última categoría de los contaminantes atmosféricos que estudiaremos son las partículas (ó aerosoles).

Las partículas se distinguen no sólo por su composición química sino también por su tamaño. Estas dos propiedades son importantes para evaluar los efectos de los aerosoles en las propiedades de la atmósfera y en la salud humana, (además del efecto de los aerosoles en la dispersión de la luz y la visibilidad dependen de tanto del tamaño de la partícula como de su composición química).

La fig. 2.6 muestra una clasificación del tamaño de los aerosoles atmosféricos. Las fuentes de aerosoles pueden clasificarse en fuentes primarias y fuentes secundarias. Los aerosoles primarios son aquellos que son emitidos directamente por las fuentes bajo la forma de partícula, tales como el polvo en suspensión causado por el viento o las partículas de polvo emitidas por una chimenea. Los aerosoles secundarios consisten en partículas suspendidas las cuales se producen en la misma atmósfera, a causa por ejemplo, de reacciones químicas gaseosas que producen especies capaces de considerarse bajo la forma de partículas. De hecho, es posible que los mecanismos secundarios sean responsables de alguna producción de aerosol igual a la de las fuentes primarias. Aunque las partículas primarias emitan partículas de todos los tamaños, las fuentes secundarias producen principalmente partículas muy pequeñas.

Una vez que los aerosoles están en la atmósfera, comienza a producirse una alteración en su tamaño, su número y su composición química, debido a una serie de mecanismos, hasta que, por último son eliminados por diversos procesos naturales.

Algunos de los procesos físicos y químicos responsables del " envejecimiento " de los aerosoles atmosféricos son más eficaces en cierto intervalo de tamaños de la partícula que en otros. A pesar de la serie de procesos específicos que afectan el envejecimiento de las partículas, su tiempo de permanencia habitual en la baja atmósfera es del orden del par de días a una semana. En las proximidades del suelo, el principal mecanismo responsable de la eliminación de las partículas es su decantación e impacto contra las superficies, mientras que a altitudes superiores a unos 100 mts. los principales mecanismos de eliminación son la retención en las nubes y el arrastre por las gotas de lluvia (este es el caso que se da en la Zona Metropolitana de la Ciudad de México).

Por otra parte se cuenta con una fuente importante de partículas suspendidas de origen natural las cuales se ilustran en la fig. 2.7.

En la tabla 2.3 se hace mención a las principales fuentes industriales de partículas.

fig.2.6 Tamaño de los aerosoles atmosféricos.

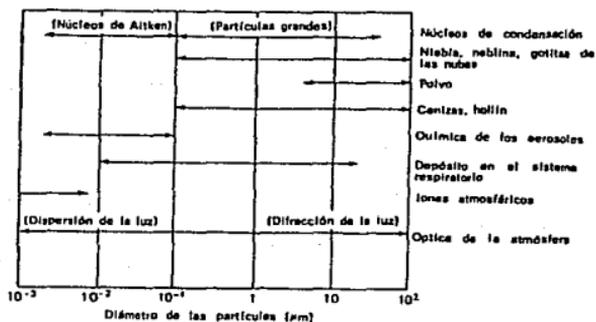


tabla 2.4 Principales fuentes industriales de partículas.

En la combustión de :

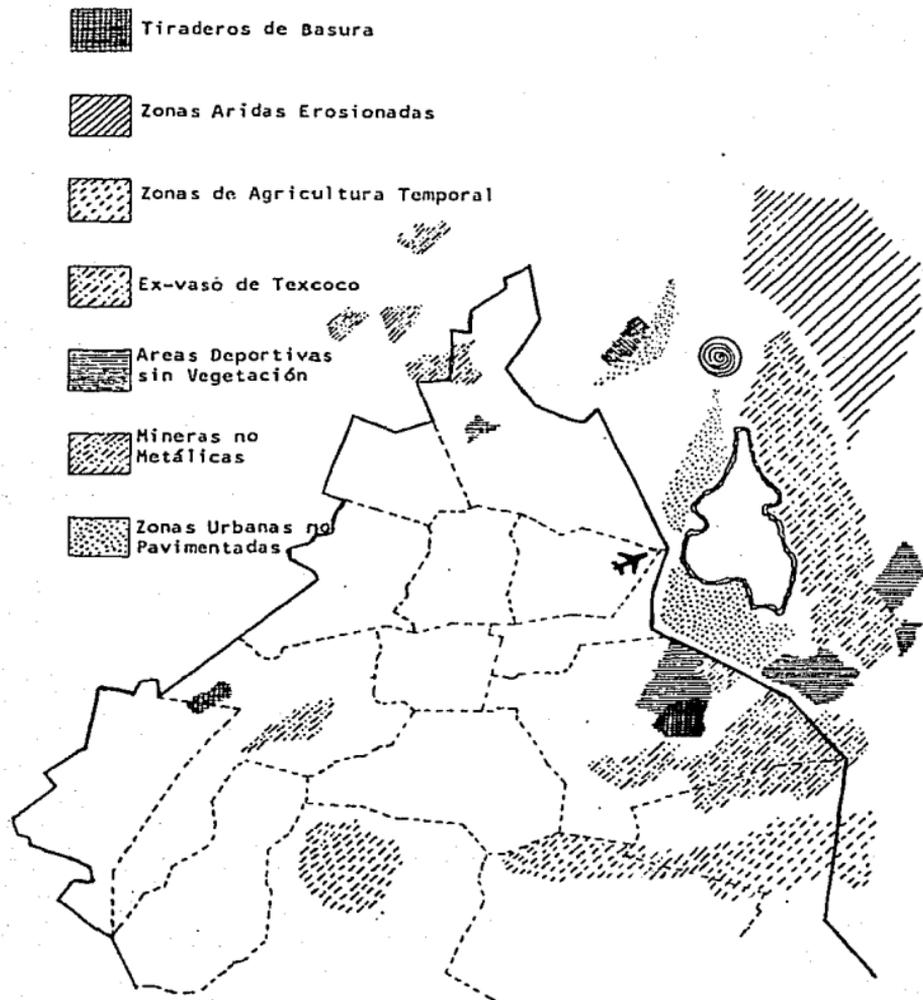
- Carbón
- Fuel Oil, petróleo y asfalto*
- Gas natural y LPG.

En la producción de :

- Piedra grava y arena molida
- Hierro y acero
- Cemento
- Cal y arcilla
- Metales ferrosos no primarios
- Aleaciones ferrosas
- Fundiciones de hierro
- Negro de humo
- Acidos.

*Solo se hace mención de algunos de los mas contaminantes.

fig. 2.7 Fuentes naturales de polvo.



2.3 Aspectos Meteorológicos.

* Antecedentes.

En la Ciudad de México se ha observado un efecto de invernadero que se traduce en un aumento en la temperatura ; hasta 1940 se observaba una temperatura media de 14.7°C ⁷ y a partir de esa fecha la temperatura sufrió un ascenso muy notable, estableciéndose una temperatura media de 15.9°C ¹³ (para el presente año) ; el aumento observado es de 1.2°C . Este aumento en la temperatura corresponde a un aumento en la turbidez durante las ultimas décadas, debido al crecimiento vehicular e industrial que ha tenido lugar en la Ciudad de México.

La Ciudad de México que es una de las mas contaminadas del mundo se han conjugado para agravar la situación los factores geograficos y metereológicos, la explosión demográfica, el desorbitado crecimiento industrial, la destrucción de los recursos naturales y la falta de planeación. El llamado Valle de México no es tal. La zona en la que se levanta la gran Ciudad es una cuenca cerrada de 9600 Km^2 a una altura promedio de 2236 m . sobre el nivel del mar, el cual esta rodeada de montañas. El puerto mas bajo de estas montañas sobre el nivel del fondo esta a 200 m , y así los vientos casi nunca pueden barrer las impurezas del aire y sacarlas de la cuenca. Se requieren condiciones muy especiales para que así suceda y tales condiciones rara vez se presentan, por lo contrario la metereología es tan adversa como la geografía. La complicada circulación de los vientos en la cuenca no hace otra cosa que mover los contaminantes de un lado a otro, has-

ta que se depositan por gravedad o escapan al presentarse las especiales condiciones meteorológicas necesarias.

* Meteorología de la contaminación del Aire.

El Valle de México se encuentra dentro de la región tropical, aunque claro esta que esta situación se modificada por la latitud a la que se encuentra el Valle ($19^{\circ}30'$). Dicho Valle se encuentra al Sur de la Altiplanicie Mexicana y al Oeste del anticiclón del Atlántico Norte (Bermuda-Azores) cuyos desplazamientos estacionales determinan en gran medida el clima de la Ciudad de México. En la época de secas, prevalece una circulación anticiclónica. En el invierno la corriente de chorro del Oeste se desplaza hacia el Sur, cerca de la Ciudad de México, siendo esta la causa de que los vientos soplen del Oeste.

Como consecuencia de la circulación anticiclónica se origina un descenso del aire que produce en el Valle de México cielos predominantemente despejados e inversiones de temperatura tanto superficiales como de altura. Esto es muy importante debido a que estas situaciones favorecen tanto las acumulaciones de contaminantes como la máxima isolación de los mismos, favoreciendo esto la producción de smog fotoquímico.

A fines de la temporada de secas la situación cambia totalmente. En esta época el anticiclón Bermudas-Azores se desplaza al Norte, disminuyendo la circulación anticiclónica y empezándose a sentir la influencia de los alisios procedentes del Este. Durante la época de lluvias el Valle de México está ya del todo bajo

la influencia de los alisios , ascendiendo la capa húmeda hasta la tropósfera alta y es en esta época cuando se está bajo la influencia de las ondas tropicales y de los huracanes.

En resumen, es necesario comprender la meteorología para poder determinar si en un lugar dado existen o existirán condiciones favorables o desfavorables para la difusión de los contaminantes gaseosos una vez arrojados o formados en la atmósfera van a seguir un comportamiento similar al de las masas de aire.

* Inversión Térmica.

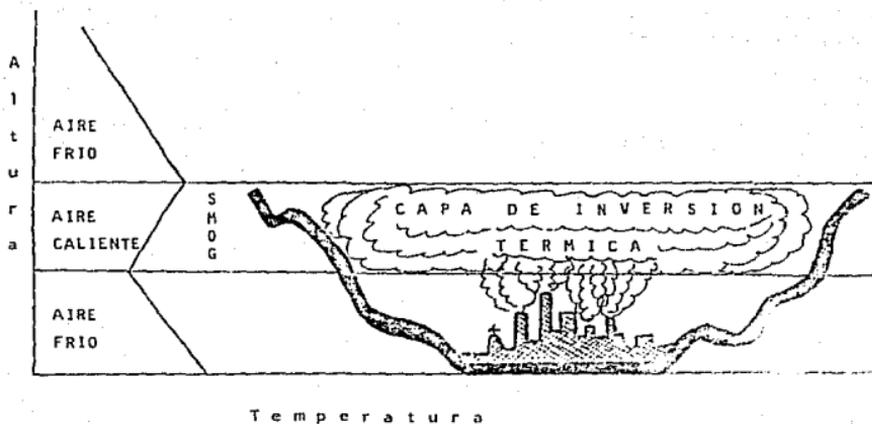
Las capas de inversión juegan un papel importante en la dispersión al impedir la difusión vertical. Las inversiones ocurren cuando a una determinada altura en lugar de ir bajando la temperatura al ir ascendiendo, como es de esperarse, sucede lo contrario o sea que va subiendo la temperatura al ir ascendiendo. La capa de inversión actúa como una tapa de manera que la Ciudad de México bajo estas condiciones es como un recinto cerrado en el que no pueden dispersarse los contaminantes, como lo podemos apreciar en la fig. 2.8.

Un problema de la contaminación que hay que agregar cuando ocurre una inversión térmica es el aumento de la actividad fotoquímica así como la acumulación de contaminantes debido a que no hay vientos que barran dichos contaminantes.

Debido a que la capa de inversión es generalmente cálida, seca y despejada, de manera que permite una cantidad máxima de radiación solar, que interactúa fotoquímicamente con la elevada con-

concentración de contaminantes atrapados, produciendo cantidades extremas de smog fotoquímico.

fig. 2.8 Observación gráfica de la variación de temperatura de acuerdo a la altitud, para el fenómeno de inversión térmica.^{8,11}



De acuerdo a Holt L.H. ¹¹ las inversiones se pueden producirse de varias maneras las cuales son :

- 1) Las inversiones pueden ser producidas ya sea por los frentes calientes o bien por los frentes fríos, ya que la masa de aire frío generalmente queda abajo de la masa caliente. Estas inversiones se llaman inversiones frontales.
- 2) El aire frío debido a su densidad a menudo se acumula en el fondo de un Valle creando una inversión local. Los campesinos saben que las plantas crecen mejor sobre las pendientes de los Valles que sobre el Valle, debido a esta inversión. Este tipo de inversión puede ser de unos cuantos metros de altura solamente.
- 3) Inversión por radiación, ocurre cuando la superficie terrestre pierde calor por irradiación enfriando al mismo tiempo las capas de aire adyacentes a ella. Estas inversiones ocurren en las noches y a primeras horas de la mañana, desapareciendo cuando el Sol va calentando el suelo. Las noches despejadas favorecen grandemente estas inversiones.
- 4) Las inversiones producidas por masas de aire que descienden (condición que ocurre durante los anticiclones), se producen de la siguiente manera: el aire que desciende ($\approx 1 \text{ Km/día}$) se calienta por compresión al ir descendiendo y de esta manera alcanza una temperatura más

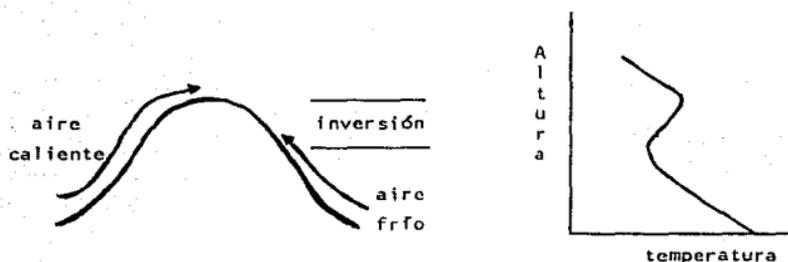
elevada que la del aire que esta por debajo, como se muestra en la fig.2.9

fig. 2.9 Nótese que como el suelo recibe fuerte radiación debido a los cielos despejados; la capa inferior es inestable produciendose movimientos verticales. La altura a la que puede estar la capa de inversión depende de la situación de una región determinada.



- 5) El movimiento horizontal del aire caliente sobre una superficie fría provoca un enfriamiento en las partes inferiores de la masa de aire justo encima de la superficie produciendo una inversión al nivel del suelo. Otra variante de esta inversión es cuando una cordillera fuerza al aire caliente de un desierto a fluir sólo en grandes niveles, mientras que las brisas marinas más frías fluyen a bajo nivel en la dirección opuesta como se indica en la fig. 2.10

fig. 2.10 Interacción entre las dos corrientes de aire cerca de las pendientes montañosas.



La situación geográfica del Area Metropolitana propicia la formación de inversiones térmicas a nivel de la superficie por la presencia de masas de aire frío (como ya se explicó antes), sobre el Valle de México.

fig. 2.11 Frecuencia mensual de inversiones térmicas en el Valle de México para el periodo 1978-1985.

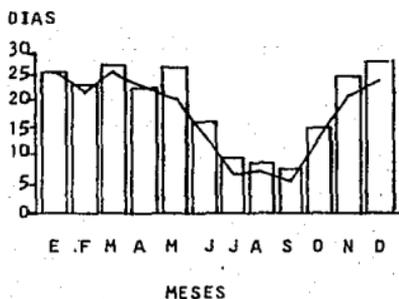
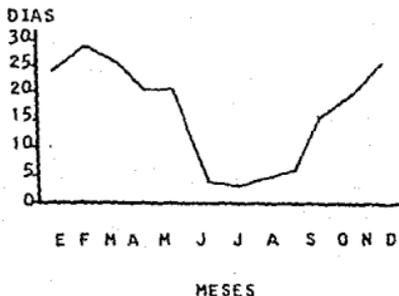


fig. 2.12 Frecuencia mensual de inversiones térmicas en el Valle de México para el año de 1986.



2.4 Efectos de la Contaminación del Aire Sobre la Salud Humana

Pasamos a tratar ahora el efecto más controvertido y tal vez el más importante de la contaminación del aire, el efecto sobre la salud humana. Consideremos primero los mecanismos por los cuales los contaminantes pueden afectar el cuerpo humano.

Los contaminantes penetran al cuerpo humano a través del sistema respiratorio. El sistema respiratorio puede dividirse en el sistema respiratorio superior, integrado por la cavidad nasal y la tráquea, y el sistema respiratorio inferior, integrado por los tubos bronquiales y los pulmones. A la entrada de los pulmones, la trá-

quea se divide en dos árboles bronquiales formados por una serie de ramificaciones de diámetro cada vez más reducido. El árbol bronquial completo consta de más de 20 generaciones de bifurcaciones terminadas en los bronquiolos, cuyo diámetro aproximado es de 0,05 cm. En las extremidades de los bronquiolos se encuentra un gran número de diminutas cavidades llamadas alveolos. Es a través de la membranas alveolares que el oxígeno del aire contenido en las cavidades se difunde hasta los vasos capilares de los pulmones, mientras el dióxido de carbono se difunde en el sentido contrario. Aunque los alveolos solo tienen un diámetro aproximado de 0.02 cm, la existencia de varios centenares de millones de alveolos en todo el pulmón proporciona una superficie total para la transferencia de gas de 50 m^2 aproximadamente.

La diferencia de presión entre el aire ambiental y el aire en los pulmones suele expresarse como el producto del caudal del aire aspirado a través del sistema respiratorio superior multiplicado por el parámetro denominado "resistencia de las vías respiratorias". Si para una diferencia de presión determinada el caudal del aire que circula en el pulmón es inferior al del pulmón normal, es decir, si existe una mayor resistencia a las vías respiratorias, es que se ha producido una constricción de los conductos aéreos. Ciertos contaminantes afectan la resistencia de las vías respiratorias del pulmón.

El sistema respiratorio tiene varios niveles de defensa contra la invasión de cuerpos extraños. Las partículas grandes son filtradas por los pelos del conducto nasal y son retenidas por la

mucosa que cubre la cavidad nasal y la tráquea. Las partículas grandes no pueden tomar las acusadas curvas del conducto nasal y, a causa de su inercia, chocan contra las paredes de la cavidad nasal cuando el aire se precipita hasta los pulmones. Además, ciertas partículas pueden ser interceptadas también por los finos pelitos que tapizan las paredes de todo el sistema respiratorio. Estos pelitos producen un movimiento continuo de la mucosidad y de las materias retenidas hacia la garganta, donde son eliminadas por deglución. La mayoría de partículas de tamaño superior a $5 \mu\text{m}$ son eficazmente eliminadas por el sistema respiratorio superior.

Las partículas de radio inferior a unos micrómetros atraviesan generalmente el sistema respiratorio superior y no son retenidas. De entre estas, algunas de las mayores (alrededor de $1 \mu\text{m}$ de diámetro) se depositan en las paredes de los bronquios inmediatamente después de las bifurcaciones del árbol bronquial. Se cree que los mecanismos de esta retención es el impacto inercial provocado por los remolinos de aire causados por la bifurcación. Las partículas muy pequeñas (radio = $0.1 \mu\text{m}$) están muy influenciadas por el movimiento browniano (movimiento rápido e irregular causado por colisiones de la partícula con las moléculas del aire). Como resultado de este movimiento, estas partículas tienen una gran probabilidad de dar contra las paredes de los bronquios en algún lugar del árbol bronquial. Existe, en efecto, una ventana definida por el intervalo 0.1 a $1 \mu\text{m}$, donde las partículas son demasiado grandes para ser afectadas por el movimiento

browniano y demasiado pequeñas para ser retenidas en la parte superior del pulmón. Partículas de estos tamaños pueden penetrar profundamente en el pulmón.

En el caso de los gases, la proporción de un gas absorbido en las vías respiratorias superiores y la que llega a las últimas cavidades de los pulmones está regida por la ley de solubilidad. Por ejemplo el SO_2 es muy soluble y, como consecuencia, será pronto absorbido en las vías respiratorias, causando un aumento de la resistencia de éstas (inchazón), y estimulando la secreción de la mucosidad.

Por otro lado, el CO , el NO_2 , y el O_3 son relativamente insolubles y pueden penetrar profundamente en el pulmón hasta las cavidades alveolares. El dióxido de nitrógeno y el ozono provocan edema pulmonar (hinchazón), que impide el intercambio de gases con la sangre. El monóxido de carbono pasa de las cavidades alveolares a la sangre, donde se combina con la hemoglobina del mismo modo que el oxígeno.

Es importante hacer notar que un mismo efecto puede ser producido por más de un contaminante. Así, por ejemplo, tanto el dióxido de azufre como el formaldehído producen irritación y una mayor resistencia de las vías respiratorias del sistema respiratorio superior, y tanto el CO como el NO_2 impiden el transporte de oxígeno por la hemoglobina. En el caso frecuente de la presencia simultánea de varios contaminantes, los efectos observados podrían ser atribuidos a la acción combinada de más de un contaminante. Un buen ejemplo de este caso es el SO_2 y las partículas.

Los efectos sobre la salud son mucho más graves cuando ambos es-
tán presentes que cuando sólo existe uno de ellos. Una posible -
explicación de este efecto es que el SO_2 es absorbido en la su-
perficie de las partículas muy pequeñas, las cuales le introdu-
cen hasta zonas muy profundas de los pulmones.

La tabla 2.5 resume algunas de las relaciones observadas entre
niveles de contaminantes y respuestas fisiológicas. En muchos ca-
sos Es posible explicar dichas respuestas considerando los meca-
nismos de irritación de cada contaminante individualmente.

* Monóxido de Carbono.

Los efectos causados por exposición al monóxido de carbono vie-
nen reflejadas en la capacidad de la sangre para transportar -
oxígeno. Durante su funcionamiento normal, las moléculas de hemo-
globina contenidas en los glóbulos rojos de la sangre transpor-
tan oxígeno para ser canjeado por el dióxido de carbono en los
vasos capilares que unen las arterias y las venas.

El monóxido de carbono es relativamente insoluble y llega fá-
cilmente a los alveolos junto con el oxígeno. El monóxido de -
carbono se difunde a través de las paredes alveolares y compi-
ete con el oxígeno por uno de los cuatro átomos de hierro de la
molécula de hemoglobina. La afinidad del átomo de hierro por el
CO es aproximadamente 210 veces mayor que por el O_2 , lo que con-
fiere al CO una considerable ventaja en esta competición por -
las moléculas de hemoglobina.

Cuando una molécula de hemoglobina adquiere una moléculade CO

se convierte en carboxihemoglobina (abreviado COHb). La presencia de carboxihemoglobina disminuye la capacidad total de la sangre de llevar oxígeno a las células. Además, la presencia de CO asociado a uno de los átomos de hierro de la molécula de hemoglobina no sólo hace inservible este grupo molecular para el transporte de una molécula de O_2 , sino que convierte los enlaces entre los restantes átomos de hierro y las moléculas de oxígeno asociadas con ellos mucho más fuertes.

Los síntomas por envenenamiento por CO dependen de la cantidad de hemoglobina combinada con el CO. La figura 2.13 resume los efectos causados por la exposición a CO. Cada curva indica el incremento de COHb con el tiempo de exposición para las varias concentraciones de CO aspirado. En todos los casos, se llega a un equilibrio al cabo de unas cinco horas. La formación de COHb es un proceso reversible, con una vida media de disociación de unas dos a cuatro horas después de una exposición a bajas concentraciones.

* Dioxido de Azufre.

El dioxido de azufre es altamente soluble y como consecuencia es absorbido en los conductos húmedos del sistema respiratorio superior.

Exposición a niveles de SO_2 del orden de 1 ppm produce la constricción de las vías respiratorias.

Tal como hemos mencionado anteriormente, los niveles de SO_2 suelen estar asociados con concentraciones elevadas de partículas.

tabla 2.5 Relaciones observadas entre los niveles de contaminantes y su efecto en la salud.

Contaminante	Niveles de concentración causantes de efectos nocivos para la salud	Efectos nocivos para la salud
Partículas y óxidos del azufre	1. 80-100 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ de partículas (media geométrica anual)	1. Aumento de la mortalidad en personas de más de cincuenta años de edad
	2. 130 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (0,046 ppm) de SO_2 (media anual), con concentraciones de partículas de 130 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	2. Aumento de la morbilidad y de la gravedad de enfermedades respiratorias en niños en edad escolar
	3. 190 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (0,068 ppm) de SO_2 (media anual), con concentraciones aproximadas de partículas de 177 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	3. Aumento de la morbilidad y de la gravedad de enfermedades respiratorias en niños de edad escolar
	4. 105-265 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (0,037-0,092 ppm) de SO_2 (media anual), con concentraciones de partículas de 185 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	4. Aumento de la morbilidad de síntomas respiratorios y de enfermedades pulmonares
	5. 140-260 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (0,05-0,09 ppm) de SO_2 (media de 24 h)	5. Aumento de la morbilidad general en personas mayores
	6. 300-500 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (0,11-0,19 ppm) de SO_2 (media de 24 h), con bajos niveles de partículas	6. Aumento de la hospitalización por enfermedades respiratorias y absentismo laboral de personas mayores
	7. 300 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ de partículas sobre 24 h, con concentraciones de SO_2 de 630 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (0,22 ppm)	7. Empeoramiento agudo de pacientes con bronquitis crónica
Monóxido de carbono (CO)	1. 58 mg/m^3 (50 ppm) durante 90 min (efectos similares) después de una exposición durante 8 h o más de 10 a 17 mg/m^3 (10-15 ppm).	1. Deterioro de la distinción de intervalos de tiempo
	2. Efectos después de una exposición equivalente a 35 mg/m^3 (30 ppm) durante 8 h o más.	2. Deterioro de los resultados de tests psicomotores
	3. Efectos después de una exposición equivalente a 35 mg/m^3 (30 ppm) durante 8 h o más.	3. Aumento del umbral de visión
Oxidantes fotoquímicos (O_3 y nitratos peroxiorgánicos)	1. Superiores a 130 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (0,07 ppm)	1. Peor rendimiento de los atletas
	2. Máximo diario de 490 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (0,25 ppm) [este valor corresponderá normalmente con un valor máximo de la concentración media horaria de 300 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (0,15 ppm)]	2. Agravación de los ataques de asma
	3. Máximo diario de 200 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (0,1 ppm)	3. Irritación de los ojos

fig. 2.13 Efectos causados en el hombre por exposición a CO.

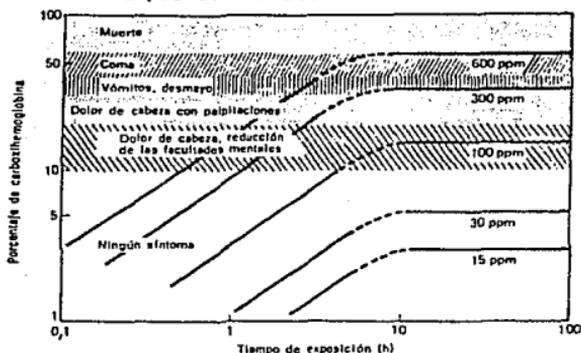
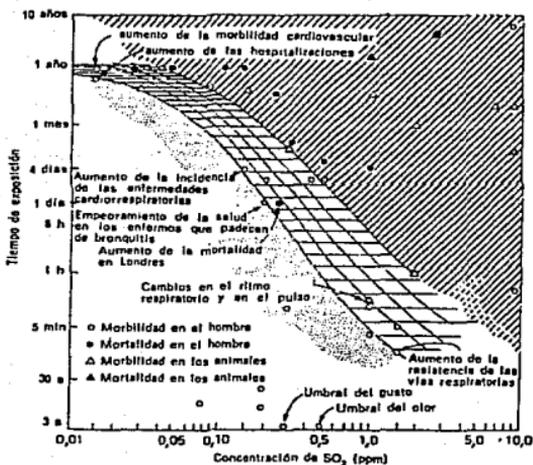


fig. 2.14 Efectos en la salud debidos a diversos grados de exposición a SO₂.



El hecho de que la reacción irritante debida al SO_2 se triplique o cuatriplique en presencia de partículas puede ser imputable a la capacidad que tienen las partículas en suspensión en el aire de transportar el SO_2 hasta el fondo de los pulmones.

La figura 2.14 resume las respuestas a varias dosis de SO_2 .

* Dióxido de Nitrógeno.

No existen pruebas de que el óxido nítrico sea peligroso para la salud a los niveles de concentración encontrados en la Zona Metropolitana de la Ciudad de México ya que éste se transforma casi inmediatamente en dióxido de nitrógeno.

En cambio, el dióxido de nitrógeno (NO_2) se transforma en los pulmones en nitrosaminas, entre las cuales algunas pueden ser cancerígenas. Además, el NO_2 puede pasar a la sangre donde forma un compuesto llamado metahemoglobina.

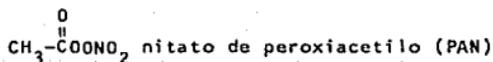
Se sabe que el dióxido de nitrógeno irrita los alveolos, produciendo síntomas parecidos a los de los emfisemas tras una exposición prolongada a concentraciones del orden de 1 ppm. (Project Clean Air, Human Health Effectes, vol. 2 University of California, Berkley, Sep. 1 1970.)

* Oxidantes Fotoquímicos.

Como veremos más adelante, el término "oxidantes fotoquímicos" se refiere a los contaminantes secundarios formados en el smog fotoquímico por reacciones entre hidrocarburos y óxidos del nitrógeno. Los principales componentes de este grupo son el ozono junto con cantidades inferiores de hidrocarburos oxigenados.

De acuerdo a Kleinman y col.¹⁶ la exposición a ozono (0.37 ppm), SO₂ (0.37 ppm) y aerosol de PST + H₂SO₄ (100 g/m³) durante 15 minutos disminuye la capacidad pulmonar de un 10 a un 20% . Dicho autor afirma que aun cuando el O₃ estuviese solo en la atmósfera en una concentración de 0.1 ppm (lo cual de hecho ya ha ocurrido en la Zona Metropolitana de la Ciudad de México, ya que se han registrado valores máximos de 0.25 ppm, los cuales duran no una hora sino hasta tres o cuatro), pueden afectar de manera significativa la capacidad pulmonar de los individuos, así como provocar el envejecimiento acelerado de los tejidos pulmonares por oxidación de ciertos compuestos en las proteínas.

Un efecto generalizado del smog fotoquímico es la irritación de los ojos. Entre los compuestos conocidos como irritantes y que se han encontrado en el smog fotoquímico, están el formaldehído (HCHO), la acroleína (CH₂CHCHO) y algunos miembros de la familia de los nitratos de peroxiacilo, entre los cuales figuran :



* El Plomo.

El plomo impide la realización de varias de las etapas de la formación de hemoglobina. Según la vía de penetración en el

cuerpo, hasta un 60 % de todo el plomo ingerido puede ser retenido por el cuerpo de forma permanente.

Lave y Seskin (1970) analizaron extensamente las publicaciones hechas hasta 1969 relativas a estudios sobre los efectos crónicos de la contaminación atmosférica. La tabla 2.6 resume algunos de los resultados de su análisis estadístico.

La información disponible analizada por Lave y Seskin sugiere:

- 1) que la contaminación atmosférica desempeña un papel patógeno (productor de enfermedades), como la bronquitis crónica, el emfisema pulmonar y el asma.
- 2) la contaminación atmosférica aumenta la morbilidad y/o la mortalidad en las personas que padecen enfermedades respiratorias.

tabla 2.6 Relación entre la mortalidad y la morbilidad
y los índices de contaminación atmosférica.

Enfermedad	Índice de contaminación atmosférica	Relación
Bronquitis	Concentración de azufre; concentración total de partículas	Gran relación entre la mortalidad debida a la bronquitis y varios índices de contaminación atmosférica. Se podría reducir la mortalidad debida a la bronquitis del 25 al 50 por 100, según el lugar y el índice de contaminación, reduciendo esta contaminación al nivel más bajo predominante en la región
Cáncer de pulmón	Zonas urbanas frente a zonas rurales	Haciendo las correcciones pertinentes debidas a la edad y al hábito de fumar, el cáncer de pulmón ocurre 1,5 veces más en las zonas urbanas que en las zonas rurales
Cáncer distinto del de sistema respiratorio	Partículas en suspensión; densidad de humos	El cáncer de estómago está relacionado de manera significativa con un índice de partículas depositadas
Enfermedad cardiovascular	Zonas urbanas frente a zonas rurales	Una reducción sustancial de la contaminación atmosférica reduciría la mortalidad y la morbilidad, debidas a las enfermedades cardíacas, del 10 al 15 por 100
Enfermedad respiratoria en general	Sulfatos; partículas	Gran relación entre el enfisema, la bronquitis y la contaminación atmosférica. Se mencionan también relaciones con la neumonía y la gripe
Mortalidad total	Sulfatos; partículas	Una reducción del 10 por 100 de las concentraciones mínimas de partículas y de los sulfatos haría bajar la mortalidad total de un 0.5 por 100 y 0,4 por 100, respectivamente

2.5 Efectos de la Contaminación de Aire Sobre las Propiedades Atmosféricas.

Los contaminantes del aire pueden afectar las propiedades atmosféricas de las siguientes maneras :

- 1) Reducción de la visibilidad.
- 2) Formación y precipitación de niebla.
- 3) Reducción de la radiación solar.
- 4) Alteración de las temperaturas y de la distribución de los vientos.

Todos estos efectos están asociados principalmente con la atmósfera urbana. Además, existe actualmente un gran interés en los efectos de la contaminación del aire, en particular del dióxido de carbono, SO_x , NO_x , O_3 y partículas (PST).

Tal vez el efecto más visible de la contaminación del aire sobre las propiedades de la atmósfera es la reducción de la visibilidad - no solo estéticamente desagradable, sino que también puede dar lugar a situaciones de peligro. Definiremos visibilidad en una dirección determinada como la mayor distancia a la cual es posible ver e identificar:

- 1) un objeto oscuro prominente durante el día, y
- 2) una fuente de luz difusa y de moderada intensidad durante la noche.

La visibilidad se reduce a causa de dos efectos producidos por las moléculas gaseosas y las partículas sobre la radiación visible: la absorción y la dispersión de la luz. La absorción de determinadas -

radiaciones de la luz visible por las moléculas gaseosas y las partículas produce algunas veces ciertas coloraciones de la atmósfera. Sin embargo, la dispersión de la luz es la causante principal de la falta de visibilidad.

El fenómeno de la dispersión de la luz consiste en la desviación de las trayectorias luminosas producidas por la presencia en el aire de partículas en suspensión. La causa de que la visibilidad se reduzca cuando existe una dispersión importante es la incorporación en la visual del observador de luz procedente del sol y del cielo, que ha sido desviada por las partículas en suspensión situadas entre el objeto y el observador. Esta luz reduce el contraste entre el objeto y el cielo de fondo y, como consecuencia reduce la visibilidad.

Además de reducir la visibilidad, la contaminación atmosférica afecta el clima en las zonas urbanas en cuanto aumenta la formación de neblina y reduce la radiación solar. Se ha observado que la formación de niebla es más frecuente en las ciudades que en el campo, a pesar de que en las ciudades las temperaturas del aire tienden a ser más elevada y la humedad relativa más baja que en el campo. Este fenómeno tiene su explicación en el mecanismo de formación de la niebla. En presencia de altas concentraciones de SO_2 , la formación de ácido sulfúrico por oxidación del SO_2 en la superficie de las partículas en un ambiente húmedo provoca la formación de pequeñas gotas de niebla, que de otro modo no se hubieran producido.

Dentro de la capa de aire contaminado se producen tanto fenómenos de dispersión y de absorción de la radiación solar e infraroja como de emisión de radiación.

El resultado final de todos los procesos de radiación es un enfriamiento notable de la capa de aire contaminado durante la noche.

durante el día, el efecto final de los contaminantes sobre la temperatura de la bóveda urbana depende la magnitud relativa del calentamiento causado por la absorción de radiación solar respecto al enfriamiento debido a la emisión de radiación infrarroja.

Lógicamente, podemos suponer que la capa de partículas situada sobre una zona urbana (como en la Ciudad de México) producirá una reducción de la radiación solar, tanto directa como dispersa, que llega hasta el suelo. Las partículas (PST) reducen la radiación con gran eficiencia cuando el ángulo de inclinación del sol es bajo, es decir, cuando la trayectoria a través de la capa es la mayor posible.

En general, la disminución de la radiación solar directa, debida a la capa de aire contaminado (smog), representa del 10 al 20 % del total.

CAPITULO III

ASPECTOS FISICOQUIMICOS Y FOTOQUIMICOS

3.1 Aspectos Fisicoquímicos.

* Difusión (ó transferencia de materia).

Cuando existe un gradiente de concentración en un fluido formado por dos o más componentes, hay una tendencia de cada constituyente a fluir en una dirección tal que se reduzca el gradiente de concentración; este proceso se conoce con el nombre de transferencia de materia ó difusión.

En un fluido en reposo, o en un fluido que circula con flujo laminar en dirección perpendicular al gradiente de velocidad, la transferencia tiene lugar como consecuencia del movimiento al azar de las moléculas.

La transferencia de materia (o difusión), puede tener lugar tanto en fase gaseosa como en líquida, o en ambas simultáneamente. Cuando un líquido se evapora hacia un gas en reposo, el vapor se transfiere desde la superficie hacia la masa global del gas como consecuencia del gradiente de concentración ; el proceso continúa hasta que todo el líquido se haya evaporado, o hasta que el gas se sature y el gradiente de concentración se reduzca a cero.

En la absorción de un gas soluble con un disolvente, la transferencia de materia tiene lugar desde la masa global del gas hacia la superficie del líquido y posteriormente hacia el inte---

rior de la masa del líquido.

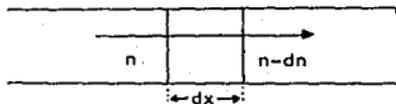
Por otra parte, en una columna de destilación el componente menos volátil se difunde en la fase gaseosa hacia la superficie del líquido y el más volátil se difunde, con una velocidad molar aproximadamente igual, en sentido contrario.

Así pues la difusión es la tendencia de las moléculas a emigrar desde una región de alta concentración a otra de baja concentración y es el resultado directo del movimiento browniano.

* Ley de Stoke-Einsten.

A. Einstein en 1905 considero un cilindro horizontal de 1 cm^2 de sección transversal, conteniendo una suspensión, y supongamos que existen "n" granulos por unidad de volumen en un plano dado y $n-dn$ granulos a una distancia dx hacia la derecha (ver fig. 3.1).

fig. 3.1 Fuerza que actua sobre las partículas en susp. .



Si se puede aplicar a las partículas en suspensión el tratamiento de la teoría cinética de los gases, entonces la presión debida a sus impactos en el primer plano vendrá dada por:

$$P = \frac{1}{3} m n \bar{c}^2$$

y a una distancia dx hacia la derecha será :

$$P-dP = \frac{1}{2} m(n-dn) \bar{c}^2$$

y así a la diferencia de presión será :

$$dP = 1/3 m \bar{c}^2 dn$$

donde m es la masa del gránulo y \bar{c}^2 es la velocidad cuadrática media del movimiento Browniano.

El gradiente de presión es dp/dx , y como la sección transversal es de 1 cm^2 , representara también el gradiente de la fuerza que tiende a llevar los gránulos de la región de concentración elevada a la de concentración baja, esto es, de izquierda a derecha en el cilindro. Se puede considerar que esta fuerza actúa sobre las " n " partículas existentes en la unidad de volumen y así la fuerza de empuje " f " para un granulo aislado será igual a $(dp/dx)/n$; de aquí :

$$f = (m \bar{c}^2 / 3 n) \cdot dn/dx$$

En general, cuando una fuerza " f " actúa sobre la partícula, está se moverá con una velocidad " u " que viene dada por la relación

$$u = f/F$$

donde " F " es la resistencia al rozamiento (ó factor de fricción) que ofrece el medio al gránulo en movimiento, por lo tanto, en el caso que estudiamos

$$u = m \bar{c}^2 / 3 n F \cdot dn/dx$$

Esta da la velocidad media con la que cada gránulo se difunde de izquierda a derecha y a la cantidad total de substancia difundida en la unidad de tiempo se obtiene multiplicando la con

centración de los gránulos por su velocidad media.

Como existen " n " gránulos por unidad de volumen, la concentración expresada en el equivalente de moles por unidad de volumen será n/N , donde " N " es el número de Avogadro; por lo tanto, la cantidad difundida en la unidad de tiempo será " un/N ", es decir :

$$un/N = m \bar{c}^2 / 3 F N \cdot dn/dx$$

$$un/N = m \bar{c}^2 / 3 F da/dx$$

dado que " dn/N " es igual a " da ", (lo cual es igual al gradiente de concentración), la diferencia de concentración entre los dos planos separados por la distancia " dx ". Esta cantidad se difunde a través de 1 cm^2 , la sección transversal del cilindro, en la unidad de tiempo y, por lo tanto, si el gradiente de concentración da/dx es precisamente igual a la unidad se obtiene el coeficiente de difusión " D "; así :

$$D = m \bar{c}^2 / 3 F$$

Segun la hipótesis de Perrin, la energía cinética del movimiento browniano de un granulo de suspensión, $1/2 m \bar{c}^2$, es igual al determinado por la teoría cinética para una molécula, que es E_k/N y como E_k es igual a $3/2 RT$ tenemos que

$$E_k = 3/2 RT \quad ; \quad 1/2 m \bar{c}^2 = E_k/N$$

$$E_k/N = (3/2 RT)/N = 1/2 m \bar{c}^2$$

$$D = (3/2 RT)/3FN$$

$$D = RT/NF$$

$$D = kT/F \quad \dots (1)$$

donde $k = R/N$

La ecuación (1) es un sistema formado por partículas asimétricas.

Finalmente, según la ley de Stokes, que como hemos mencionado anteriormente, demostró Perrin ser aplicable a las partículas, - por él estudiadas, la resistencia al rozamiento (ó coeficiente de fricción) viene dado por:

$$F = 6 r \eta v$$

donde η es la viscosidad del medio y r el radio de las partículas; deduciéndose por tanto que :

$$D = RT/6 r \eta N \quad \dots (2)$$

de donde la ecuación (2) se utiliza para un sistema que contenga partículas esféricas.

* Leyes de Fick.

La primera ley de difusión de Fick, establece que la masa de la substancia $d\phi$ que se difunde en la dirección "x" en un tiempo - dt a través de una superficie "A", es proporcional al gradiente de concentración da/dx en el plano en cuestión

$$d\phi = -DA(da/dx)dt \quad \dots (3)$$

El signo menos indica que la difusión tiene lugar en la dirección de la concentración decreciente.

La velocidad de cambio de la concentración en cualquier punto - viene dada por una expresión equivalente, que es la segunda ley de Fick

$$da/dx = D(d^2a/dx^2) \quad \dots (4)$$

El factor de proporcionalidad D se llama coeficiente de difusión, que no es estrictamente una constante porque depende de la concentración.

* Absorción.

La absorción es un proceso por el cual una sustancia no se retiene en la superficie de un sólido o un líquido, sino que pasando a través de dicha superficie penetra y se distribuye por todo el cuerpo de dicho sólido ó líquido. Así sucede con el agua absorbida por una esponja, o el vapor de agua absorbido por el cloruro de calcio anhidro.

La absorción de un gas en un líquido, se desarrolla en una serie de etapas. En primer lugar, las moléculas del gas tienen que difundirse desde la masa de gas hasta la superficie externa del sólido. En segundo lugar, las moléculas del gas tienen que difundirse dentro de los poros del sólido.

Por último, la molécula ha de quedar adsorbida en la superficie del sólido.

La primera etapa puede describirse de la misma manera que la etapa de difusión del gas en el caso de absorción de un líquido, es decir, por medio de un coeficiente de transferencia de masa que multiplica una fuerza motriz. La descripción de la velocidad de difusión interna es extremadamente compleja y depende, en parte, de la relación entre el diámetro medio de los poros y de la trayectoria libre media de las moléculas de gas.

* Adsorción.

Aun las superficies mas cuidadosamente pulidas desde un punto -- de vista microscópico no son completamente lisas, sino que presentan irregularidades con hendiduras y protuberancias alternadas. Las superficies irregulares son especialmente susceptibles a los campos de fuerza residuales. En estos puntos, los átomos superficiales del sólido pueden ser atraídos a otros átomos o moléculas de la fase gaseosa o líquida circundante. Este fenómeno de concentración de una substancia sobre la superficie de un sólido ó líquido se denomina adsorción, y la substancia atraída hacia la superficie se llama fase adsorbida, mientras que aquella que se adhiere es el adsorbente.

Análogamente, las superficies de los cristales puros tienen -- campos de fuerza no uniformes debido a la estructura atómica -- del cristal. Dichas superficies cuentan tambien con centros activos más susceptibles a la adsorción.

Es importante hacer notar que se pueden presentar dos tipos de adsorción y son :

- 1) La Adsorción Física, y
- 2) La Adsorción Química.

1) Adsorción Física.

Las fuerzas que atraen a las moléculas del fluido a la superficie sólida generalmente son débiles, y el calor desprendido durante el proceso de adsorción es del mismo orden de -- magnitud que el calor de condensación, esto es, de 0.5 a 5 -- Kcal/gmol.

Esto es una consecuencia directa del hecho de que las fuerzas involucradas en la adsorción física son débiles.

La adsorción física no puede explicar la actividad catalítica de los sólidos para reacciones entre moléculas relativamente estables, pues no hay posibilidad de grandes disminuciones de la energía de activación. Las reacciones superficiales de los átomos y radicales libres algunas veces involucran pequeños cambios en las energías de activación, y en esos casos, la adsorción física puede constituir un factor de importancia dentro de los procesos fotoquímicos. Además, la adsorción física sirve para concentrar las moléculas de una sustancia en una superficie. Esto puede resultar importante en los casos que implican reacciones entre un reactante químicamente adsorbido y un correactante que pueda ser adsorbido físicamente, (este último caso sucede como resultado de diversos factores dentro del smog fotoquímico).

En este tipo de sistema, la reacción catalítica se verificaría entre reactantes químicamente adsorbidos y físicamente adsorbidos. La catálisis dentro de los procesos fotoquímicos no puede atribuirse en forma exclusiva a la adsorción física.

En condiciones apropiadas, todos los sólidos adsorben gases y, no obstante, no todos los sólidos son catalizadores.

Es importante hacer notar que el grado de adsorción física disminuye rápidamente a medida que aumenta la temperatura.

2) Adsorción Química (ó Quimisorción).

El segundo tipo de adsorción es específico e involucra - fuerzas mucho más potentes que la adsorción física. De acuerdo con las investigaciones hechas con Langmuir las moléculas absorbidas se mantienen en la superficie por medio de fuerzas de valencia del mismo tipo de las que se presentan entre - átomos en las moléculas.

Taylor sugirió el nombre de quimisorción para describir y -- distinguir este segundo tipo de combinación de moléculas gaseosas con las superficies sólidas.

Debido al alto calor de adsorción, la energía de las molécula que se encuentran adsorbidas mediante un proceso de quimisorción, pueden ser muy diferentes de las correspondientes a las propias moléculas. Por consiguiente, la energía de activación para las reacciones con moléculas quimisorbidas pueden ser - apreciablemente menores a la de un proceso homogéneo. Bajo es- tas condiciones, la quimisorción explica el efecto catalítico de las superficies sólidas.

Existen dos clases de adsorción química (ó quimisorción):

- a) La quimisorción activada, y
- b) La quimisorción no activada.

a) Quimisorción activada.- esta significa que la velocidad - varía con la temperatura, de acuerdo con una energía de acti- vación finita en la ecuación de Arrhenius.

b) Quimisorción no activada.- en algunos de los sistemas la quimisorción se verifica con gran rapidez, lo que sugiere una

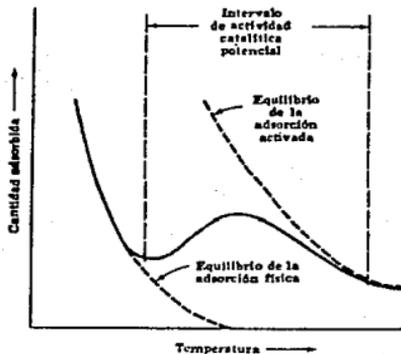
energía de activación cercana a cero.

Es muy frecuente que para un determinado sistema gas-sólido la quimisorción inicial sea no activada, mientras que las últimas etapas del proceso son lentas y dependen de la temperatura (adsorción activada).

Con respecto al equilibrio de adsorción la fig 3.2 muestra la relación entre la temperatura y la cantidad adsorbida (tanto física como químicamente). En este caso se supone que la quimisorción es activada. A medida que se excede la temperatura crítica del componente, la adsorción física tiende a un valor de equilibrio muy bajo. Además, a medida que se eleva la temperatura, el grado de adsorción activada se hace importante, debido a que la velocidad es suficientemente alta para que se adsorban cantidades significativas en un tiempo razonable.

En un experimento de adsorción común en el cual se usen los períodos usuales de tiempo, la curva de adsorción aumenta al elevarse la temperatura a partir de un valor mínimo, como se muestra en la fig. 3.2 con una línea continua. Cuando la temperatura se eleva aún más, la disminución en el valor de equilibrio para la adsorción activada retarda el proceso y la cantidad adsorbida pasa a través de un máximo. A estas elevadas temperaturas, aun la velocidad de los procesos activados relativamente lentos puede ser suficiente para dar resultados que se aproximen bastante a las condiciones de equilibrio. Por lo tanto, la curva continua que representa la cantidad adsorbida se aproximará al valor de equilibrio de la adsorción activada, representado por la línea punteada.

fig.3.2 Efecto de la temperatura sobre la adsorción física y la activada.



* Turbidez.

La dispersión de la luz consiste en la aparición de la luz fuera de su campo normal, por su interacción con una partícula pequeña.

Este fenómeno conocido como efecto Tyndall es uno de los instrumentos de estudio de los sistemas dispersos.

La turbidez que se presenta en muchas dispersiones coloidales es consecuencia de una dispersión intensa de luz. Con frecuencia los rayos de sol son visibles lateralmente debido a la luz dispersada por las partículas de polvo. Por lo que es de esperarse que un sistema perfectamente homogéneo no dispersaría la luz, pero no obstante incluso los líquidos puros y los gases libres de polvo son un poco turbios.

Es frecuente usar el término turbidez de modo cualitativo, como

indicación de la capacidad de una solución para dispersar la luz. también puede definirse cualitativamente en el mismo sentido que un coeficiente de extinción o de absorbancia de una solución. Entonces, la turbidez, τ , es la inversa de la longitud de solución que reduciría, por dispersión, la intensidad de un haz de luz a $1/e$ de su valor original, (donde $e = \text{base de } \ln = 2.7183$).

La turbidez puede definirse como :

$$I_t / I_0 = \exp.(-\tau l)$$

Siendo I_0 la intensidad del rayo de luz incidente, I_t la del rayo de luz transmitida, l es la longitud de la muestra y τ la turbidez (cm^{-1}).

Ahora trataremos algunos aspectos acerca de la teoría de la luz. Cuando se estudia la dispersión de la luz en la forma más simplificada se estudia el problema para una sola partícula y se generaliza el resultado para todas las partículas. El caso más simple es el de dispersión por una sola partícula esférica, pues sólo en este caso la dispersión no depende de la orientación de la partícula respecto al plano formado por la luz incidente y la dirección de observación. Si las esferas son de diferente diámetro, en distintas dimensiones y distribuidas al azar, todas las posiciones son igualmente probables y una vez evaluado el valor medio se puede describir la dispersión por la fórmula para una partícula esférica con cierto radio efectivo " en el caso de que las partículas sean pequeñas ".

Pero si las partículas anisotrópicas están orientadas por algu-

na razón, es preciso describir la dispersión media para una partícula completamente orientada por una fórmula que correspondiera a su forma y su orientación y, si la orientación es parcial por una fórmula que correspondiera a una simple efectiva.

En las teorías modernas se evitan estas complicaciones analizando solo el caso de soluciones muy diluidas, y el criterio de dilución suficiente sería así la proporcionalidad entre la concentración y la turbidez.

Otra simplificación más, sumamente importante, es suponer que las dimensiones lineales de la partícula son pequeñas comparadas con la longitud de onda de la luz incidente.

Las simplificaciones mencionadas permitieron a Rayleigh formular la primera teoría cuantitativa de la dispersión de la luz por un medio turbio, aunque lo que Rayleigh perseguía en principio era hallar una explicación del color azul del cielo y en esta búsqueda desarrolló una teoría de la dispersión de la luz por las partículas que le permitió encontrar que el brillo de la luz difusa variaba a razón inversa de la cuarta potencia la longitud de onda.

3.2 Aspectos Fotoquímicos.

* Introducción.

El hombre es parte integral de la naturaleza, depende de ella para vivir y desarrollarse en sociedad e individualmente. No obstante, los impactos que el ser humano genera sobre los sistemas al satisfacer sus necesidades y aspiraciones sin cuidado ni con

trol, han derivado en un desequilibrio que, en grandes extensiones del planeta, se muestra hoy en día irreversible.

Aunque la naturaleza posee cierta capacidad para tolerar y amortiguar las alteraciones provocadas por el hombre, cuando sus modos y formas de aparición, manejo y transformaciones de los recursos naturales trasgreden dicha capacidad, los procesos naturales de intercambio de energía y materia se rompen y aparece la contaminación y el deterioro del ambiente.

En México durante el presente siglo, se han alcanzado grados significativos de perturbaciones en nuestros ecosistemas. La erosión, la presencia de contaminantes en el aire y la desaparición de especies silvestres son algunas de las manifestaciones de esta situación.

El problema del control de la contaminación del aire es raramente simple y nunca es estático. En áreas diferentes, las variaciones en la actividad de los hombres y en las condiciones meteorológicas produce una amplia gama en las características de la contaminación del aire. En una área dada las actividades del hombre cambian a través del tiempo, así como los contaminantes emitidos, por lo que el problema resultante también cambia con el tiempo. El aumento en la población e industrialización viene a agudizar aun más el problema, y los sistemas requeridos para controlar la contaminación deben ser cada vez más sofisticados.

Ocurre con frecuencia que los contaminantes atmosféricos más irritantes y perjudiciales no son los emitidos por las fuentes, sino los formados en la atmósfera por reacciones químicas (tam-

bien llamadas reacciones fotoquímicas), entre las especies emitidas.

Los smogs urbanos se clasifican en dos categorías según sus propiedades químicas y son :

- a) Smog reductor
- b) Smog oxidante.

A la primera categoría (smog reductor) pertenecen situaciones caracterizadas por las altas concentraciones de óxido de azufre y de partículas, altos niveles de humedad y temperaturas bajas, tales como las que ocurren en las grandes zonas urbanas del norte de los E.U. y de Europa Occidental, donde la combustión del carbón y de fuel-oil es la principal fuente de contaminantes primarios.

Por el contrario, la contaminación del aire de carácter oxidante se caracteriza por las altas concentraciones de ozono y de óxidos del nitrógeno, bajos niveles de humedad y temperaturas altas ; a este último tipo de contaminación del aire se le llama "smog fotoquímico"

La contaminación atmosférica que se presenta en el Valle de México es del tipo smog fotoquímico.

3.3 La Luz : Modelo Ondulatorio y Modelo Cuántico.

En la fotoquímica, de inmediato se enfrenta a la dicotomía entre las propiedades cuánticas y ondulatorias de la luz. En efecto, la luz puede describirse en términos de su longitud de onda ; pero, también es posible imaginar que una molécula toma energía cuando absorbe un solo quantum de luz.

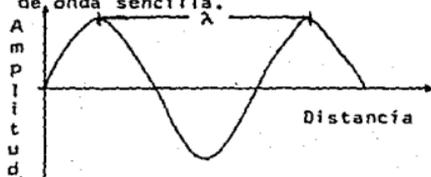
Modelo Ondulatorio de la Luz.

Como Newton lo demostro con la ayuda de un prisma, la luz blanca puede dividirse en componentes coloridos. Si, mediante un espectrómetro o monocromador, se toma una pequeña fracción de una de estos componentes, se obtiene luz monocromática ó luz de un solo color. El modelo ondulatorio que se utilizara aquí, describe a la luz como constituida idealmente por radiación electromagnética de una sola longitud de onda. La luz seleccionada con el monocromador consta de un intervalo reducido de longitudes de onda. La luz blanca se describe como una mezcla particular de radiación cuyas longitudes de onda corresponde a la región visible - del espectro.

Las ondas de luz pueden definirse con una longitud de onda, λ , una frecuencia, ν , y una velocidad, c , la fig. 3.3 muestra una onda sencilla. La longitud de onda es la distancia entre las crestas. La velocidad, c , es la rapidez con la que la onda se propaga a lo largo de una línea. La frecuencia es el número de crestas - que pasan por un punto en un segundo. Las tres cantidades están relacionadas por la ecuación :

$$\lambda \nu = c$$

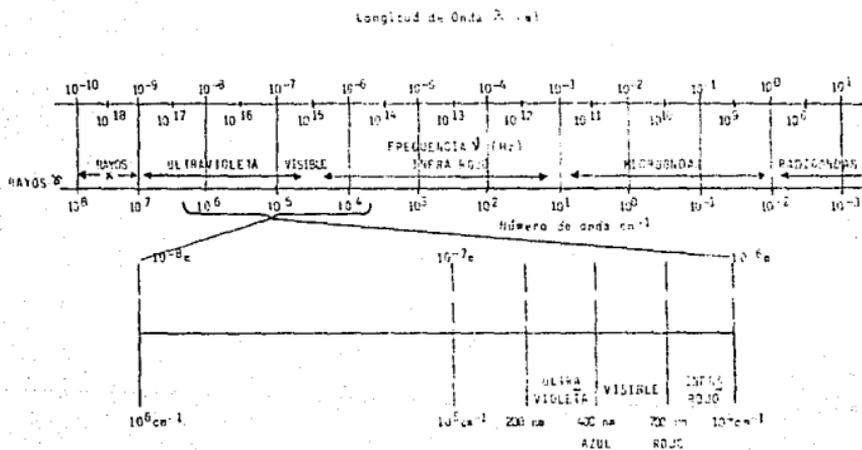
fig. 3.3 Representación de una longitud de onda sencilla.



La velocidad, c , de la radiación electromagnética, al propagarse en el vacío, es de 3×10^8 m/s.

El espectro electromagnético incluye una gran variedad de tipos de radiación que van desde los rayos gamma hasta las ondas de radio y que se distinguen, como se muestra en la fig. 3.4, por sus longitudes de onda y frecuencias. Cada porción del espectro tiene interés. No obstante, en la fotoquímica, se concentrará la atención en la región que comprende el visible, 400×10^{-9} a 700×10^{-9} m ó 400 a 700 nm, el ultravioleta, 200 a 400 nm.

fig. 3.4 Representación del espectro electromagnético.



Modelo Cuántico.

En el segundo modelo, un rayo luminoso se considera como una corriente de fotones o "quantum" ó paquetes de energía. Algunos experimentos efectuados a principio de siglo demostraron que el modelo ondulatorio clásico de la luz no podría explicar los fenómenos observados :

- a) cuando la luz es emitida por un filamento de wolframio;
- b) cuando los electrones son emitidos por un metal después de la absorción de la luz (como en una celda fotoeléctrica);
- c) cuando los rayos "X" se dispersan después de pasar por un sólido; y
- d) cuando los átomos y moléculas absorben luz, como en espectroscopia y fotoquímica.

La interpretación de estos experimentos dio lugar a la nueva teoría cuántica. Un rayo monocromático de luz consta de una corriente de fotones que tienen la misma energía. Un foton no tiene masa pero posee una energía específica, "e", que se relaciona con la frecuencia de la luz, ν , mediante la ecuación de Planck:

$$e = h\nu$$

A fin de apreciar la magnitud de e , debe compararse con las energías intercambiadas en reacciones químicas. Dichas energías suelen expresarse en Kilojoules por mol. Si se imagina que un mol de moléculas absorbe un Einstein de fotones (6.022×10^{23} foto

nes), se encuentra que la energía, equivalente a un fotón absorbido por una molécula a una longitud de onda de 500 nm, es $E = 239 \text{ KJ mol}^{-1}$.

Los rayos que poseen longitudes de onda muy cortas (como los rayos X), contienen un alto contenido de energía, por lo que la absorción de radiación de longitud de onda corta causará ruptura fotoquímica de alguna especie, como lo es el caso en la atm. de diversas especies tales como NO_x , SO_x , HC, etc.

Recíprocamente, la absorción de la radiación de longitud de onda superior a 1000nm, no causará ruptura fotoquímica ya que la energía por fotón resultará insuficiente. Es importante hacer notar que la región visible del espectro electromagnético se halla en el umbral de las reacciones fotoquímicas.

* Mecanismos y Experimentación en Fotoquímica.

Aquí se considera el papel de los mecanismos y de la experimentación en la investigación de los procesos fotoquímicos. Esto resulta más sencillo sugiriendo un modelo definido para una reacción fotoquímica. Actualmente, el modelo se aplica bastante en fotoquímica; los resultados que se mencionan más adelante, siempre que puedan interpretarse en términos del modelo, constituyen la evidencia experimental que sostiene su uso.

El modelo se encuentra resumido en la fig. 3.5. La absorción de luz transforma a la molécula normal, de estado basal, en una molécula excitada. La molécula excitada tiene una estructura electrónica diferente y probablemente su estructura geométrica difiere ligeramente de la molécula en estado basal. Este estado excitado

se ha logrado mediante la absorción de la energía del fotón.

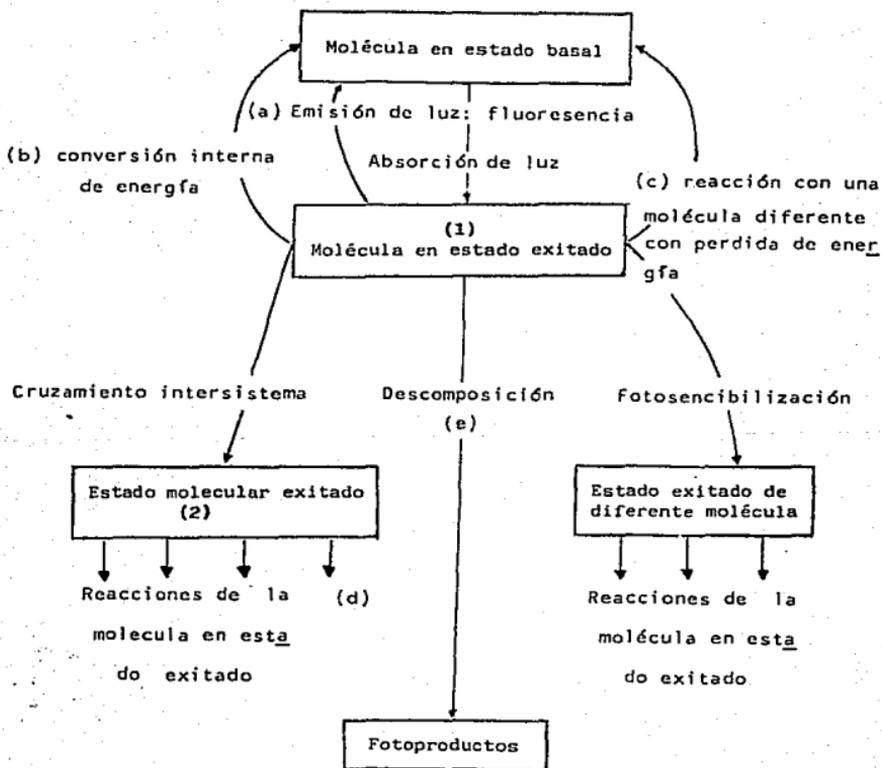
La molécula excitada puede experimentar cinco reacciones y son:

- a) Puede fluorecer, remitiendo el quantum de luz y retornar al estado basal.
- b) Puede retornar al estado basal mediante un proceso "sin radiación"; puede haber una interacción mediante la energía electrónica la cual se convierte en energía vibracional, de modo que se formara un estado basal con exceso de energía vibracional, si no se descompone la energía se pierde en colisiones con otras moléculas, por lo que no habrá reacción. Este proceso se le conoce como "conversión interna de energía".
- c) La molécula puede perder su energía electrónica por colisión con otra molécula, y de este hecho se dice que "extingue" al estado excitado. Esta "desactivación por colisión", puede causar simplemente que la energía electrónica se disipe como energía cinética, entre las moléculas del gas o de la solución. En ocasiones, la compañera de colisión es a su vez excitada y acepta parte o toda la energía electrónica de la molécula original.
- d) Otra posible reacción de la molécula excitada es la de experimentar un entrecruzamiento interno del sistema; ocurren transposiciones electrónicas posteriores y se forma otro estado electrónicamente excitado de la molécula. Esta nueva forma puede experimentar también reacciones semejantes a las descritas para el primer estado excitado.
- e) La molécula excitada puede formar productos químicos por des-

composición o transposición de los átomos y enlaces dentro de la molécula.

En una reacción fotoquímica, las moléculas pueden experimentar algunas o todas estas reacciones y en esta forma pueden advertirse que el estudio de la fotoquímica es el estudio de las reacciones de las moléculas en estados excitados.

Fig.3.5 Modelo para una Reacción Fotoquímica.



* Leyes de la Fotoquímica.

Ley de Grotthus-Draper.

Esta ley se conoce también como la primera ley de la fotoquímica, y establece únicamente que las radiaciones que son absorbidas por el sistema reaccionante son eficaces en la producción de un cambio químico. Aunque las reacciones fotoquímicas solo pueden resultar de la absorción de radiación, no se deduce que toda la luz absorbida sea químicamente eficaz; parte de ella se puede convertir en calor y parte puede ser remitida como luz de la misma o de otra frecuencia.

Esta emisión de radiación se conoce con el nombre general de fluorescencia.

Para la aplicación de la ley de Grotthus-Draper a un proceso -- donde la absorción de luz ocasiona un cambio químico, es necesario conocer la cantidad de luz absorbida.

Si designamos por I_0 a la cantidad de luz que entra por un medio y por I_t la de la luz transmitida, entonces la que se absorbe, I_a , debe ser:

$$I_a = I_0 - I_t$$

Ahora bien, para sustancias distintas de soluciones o gases, la intensidad de la luz transmitida viene dada por la ley de Lambert:

$$I_t = I_0 \exp(-kl)$$

donde k es el coeficiente de extinción de la sustancia.

Para soluciones o gases, I_t viene dada por la ley de Beer

$$I_t = I_0 \exp(-\epsilon c l)$$

de donde : c = es la conc. de la disolución en moles/l;

l = espesor de la celda a través del cual se transmite la luz;

ϵ = coeficiente de absorción molar para esa longitud de onda

De estas relaciones se deduce que la luz absorbida por medios distintos que el de las soluciones o gases está dada por :

$$I_a = I_0 (1 - \exp(-kl))$$

mientras que cuando se trata de gases resulta :

$$I_a = I_0 (1 - \exp(-\epsilon cl))$$

Ley de Stark-Einstein.

La ley de la "equivalencia fotoquímica" fue sugerida por Stark-Einstein ; cada molécula que toma parte en una reacción química inducida por la exposición a la luz absorbe un quantum de la radiación que causa la reacción. Si la molécula absorbente se descompone o reacciona inmediatamente, sin otras reacciones sucesivas ó paralelas , por cada quantum absorbido deberá estar una molécula implicada en la reacción.

A partir de estos resultados resulta evidente que las radiaciones en las porciones ultravioleta y violeta del espectro deben ser más activas químicamente que las de mayor longitud de onda.

Así según la ley de Stark-Einstein, la energía "E" absorbida por una mol es :

$$E = Nh\nu$$

o bien

$$E = Nh \left(\frac{c}{\lambda} \right)$$

donde : N = número de Avogadro (6.023×10^{23} moléculas/mol)

h = cte de Planck (6.626×10^{-34} Joules/seg)

ν = frecuencia de radiación absorbida (ciclos/seg)

c = velocidad de la luz (2.998×10^8 m/seg)

λ = longitud de onda de la radiación absorbida (m).

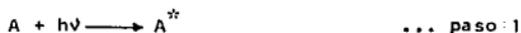
La ley se dedujo a partir de sistemas simples y se observó que era solamente un caso limitado para reacciones primarias, las -- cuales forman los fotoproductos iniciales. En la fig. 3.5, puede observarse que la ley sólo puede ser válida para las moléculas excitadas formando fotoproductos y que no hay pérdidas por procesos alternativos. Entonces, el rendimiento cuántico primario y el rendimiento cuántico de formación de los fotoproductos iniciales, sería igual a la unidad. Si hubiera alguna pérdida, el rendimiento sería menor que la unidad.

3.4 Reacciones Fotoquímicas en la Atmósfera.

Ya hemos dicho que cuando una molécula absorbe un quantum de luz, -- uno de sus electrones de valencia se eleva a un estado de excitación superior. La molécula excitada se encuentra entonces en una condición inestable y tratará de liberarse de esta energía en exceso por un medio u otro.

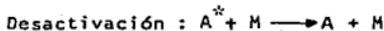
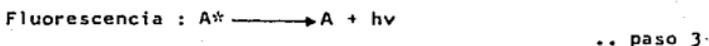
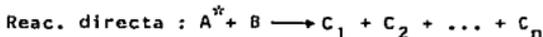
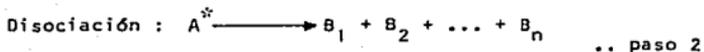
En general la excitación electrónica se convierte en energía vibratoria (vibración de los átomos de la molécula) que se transfiere al medio ambiente en forma de calor; otras alternativas lo son la fluorescencia, transformación química y la fotólisis que es el rompimiento de la molécula debido a la excitación de la misma (la cual se presenta cuando la energía del quantum absorbido es mayor que la de los enlaces químicos que mantienen unida a la molécula).

Así tenemos que el primer paso de la reacción fotoquímica puede escribirse como :



donde A^* representa el estado excitado de A y $h\nu$ indica que cada molécula absorbe exactamente un fotón o quantum.

La molécula excitada A^* puede participar a continuación en un proceso de :



por colisión

Los dos primeros tipos de reacción provocan un cambio químico en la molécula, mientras que los dos últimos hacen que ésta vuelva a su estado original. Cualquiera de los dos primeros tipos de reacción pueden ser el proceso primario resultante de la absorción de la luz.

El rendimiento cuántico primario de un proceso específico se define

como la relación entre el número de moléculas A^{**} que participan en una reacción y el número de fotones absorbidos.

Como el número de moléculas A^{**} formadas es igual al número de fotones absorbidos, el rendimiento cuántico primario ψ de un proceso determinado, como, por ejemplo, de disociación viene dado por la fracción de moléculas A^{**} que reaccionan por disociación. Así la suma de estos cuatro rendimientos cuánticos deberá ser igual a :

$$\sum_{i=1}^n \psi = 1$$

La velocidad de absorción de radiación de una molécula determinada depende esencialmente de la distribución de longitudes de onda y de la intensidad de la radiación. En las capas de la atmósfera, la radiación es atenuada por los fenómenos de la difusión y absorción, y, como consecuencia de esto, la distribución de la intensidad del espectro solar recibida a nivel del suelo varía con el ángulo cenital (0° para la radiación perpendicular a la superficie, 90° a la salida o puesta del sol).

La fotoquímica de la baja atmósfera se caracteriza por el hecho de que prácticamente ninguna radiación solar con longitud de onda inferior a 2900 \AA llega a la troposfera.

El oxígeno y el ozono de la alta atmósfera absorben con toda eficiencia toda la radiación con longitud de onda inferior a 2900 \AA .

Por lo tanto, las especies absorbentes que nos interesan desde el punto de vista de la contaminación del aire son aquellas otras que absorben radiación en la porción del espectro comprendida entre los 3000 y 7000 \AA .

La tabla 3.1 indica las especies absorbentes comprendidas en esta categoría.

tabla 3.1 Especies absorbentes y no absorbentes de interés en la contaminación del aire.

Especies absorbentes	Especies no absorbentes
Oxígeno	Nitrógeno
Ozono	Agua
Dióxido de nitrógeno	Monóxido de carbono
Dióxido de azufre	Dióxido de carbono
Acido nítrico y nitratos alquilos	Oxido nítrico
Acido nítrico, nitritos alquilos y compuestos nitrogenados	Trióxido de azufre y ácido sulfúrico
Aldehídos	Hidrocarburos
Cetonas	Alcoholes
Peróxidos	Ácidos orgánicos
Nitritos de acilo, pernitritos y nitratos	
Partículas	

Tomado de Leighton P.A (1961)

La tabla 3.2 resume las principales características de la absorción de la luz por las especies presentes en la baja atmósfera, mientras que la tabla 3.3 indica los procesos primarios de las especies indicadas en la tabla 3.2.

Las reacciones fotoquímicas desempeñan un papel muy importante en la contaminación del aire a causa de los productos (radicales libres - principalmente) que resultan de ellos.

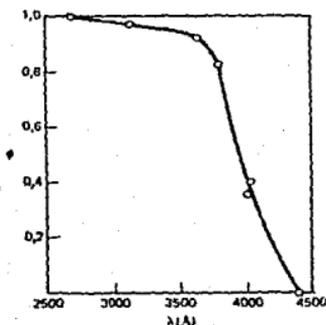
Posteriormente, estos productos originan o participan en otras numerosas reacciones responsables de la transformación de los contaminantes primarios en contaminantes secundarios. Hemos de observar que ninguno de los principales contaminantes atmosféricos primarios, SO_2 , NO , CO , y los hidrocarburos (excepto los aldehídos), absorben importan-

tes cantidades de radiación de las longitudes de onda de las típicas de la baja atmósfera.

Unicamente el NO_2 , tanto si se le considera como un contaminante primario o como un contaminante secundario, absorbe radiación en cantidades importantes.

Esta situación es muy interesante, ya que, como veremos más adelante, la transformación del SO_2 , del NO y de los hidrocarburos en otros productos depende de las reacciones fotoquímicas y no de la disociación directa de dichas especies.

fig.3.6 Rendimiento cuantico primario del NO_2 en función de la longitud de onda.



Tomado de Seinfeld H.J. (1978)

Tabla 3.2 Reacciones fotoquímicas importantes en la contaminación del aire.

Especies	Características de la absorción
O_2	La absorción por la fase de mínima energía del O_2 es demasiado débil como para producir disociación con longitudes de ondas superiores a 3000 Å.
O_3	El ozono absorbe intensamente la radiación comprendida entre 4500 y 7000 Å. En ambos casos, el resultado es $O_3 + h\nu \rightarrow O_2 + O$; entre 2000 y 3200 Å, ambos productos están electrónicamente excitados, mientras que en el último caso los dos productos poseen su configuración electrónica normal.
NO_2	El dióxido de nitrógeno es la molécula más importante de la atmósfera urbana con respecto a su capacidad absorbente. Absorbe radiación a lo largo de todo el intervalo de luz visible y ultravioleta del espectro solar en la baja atmósfera. Por abajo de 4200 Å, el NO_2 se descompone según la reacción $NO_2 + h\nu \rightarrow NO + O$. La figura 3.6 muestra el rendimiento cuántico primario de NO_2 en función de la longitud de onda, estando definido el rendimiento cuántico ϕ como la relación entre las moléculas disociadas y las moléculas absorbentes. Entre 3000 y 3700 Å, más de un 90 por 100 de las moléculas absorbentes de NO_2 se disocian en NO y O. Por encima de 3700 Å este porcentaje disminuye rápidamente y por encima de 4200 Å no se produce disociación. La energía del enlace entre O y NO es de 74 Kcal/mol. Esta energía corresponde a la energía contenida en las longitudes de onda de 4000 Å aproximadamente. A longitudes de onda mayores, la energía es insuficiente para producir la rotura del enlace. El punto en el que la disociación deja de ocurrir no es preciso debido a que las moléculas individuales de NO_2 no poseen una cantidad determinada de energía en su estado energético de referencia antes de la absorción. La zona de transición gradual en la figura 3.6 (entre 3700 y 4200 Å) indica una variación de la energía del estado de referencia de 10 Kcal/mol aproximadamente. Esta línea de transición puede desplazarse ligeramente hacia longitudes de onda mayores por medio de un incremento de la temperatura, aumentando, por consiguiente, la energía del estado de referencia del sistema.
SO_2	El dióxido de azufre tiene su máximo de absorción alrededor de 2850 Å; por encima de 3400 Å, la absorción es muy débil. La energía de disociación del enlace, según la reacción $SO_2 \rightarrow SO + O$, es de 135 Kcal/mol, correspondiente a $\lambda = 2180$ Å. Dado que esta energía no está disponible en la baja atmósfera, el proceso fotoquímico primario que acompaña a la absorción de la luz solar por el SO_2 es la formación de uno cualquiera de los dos términos excitados 1SO_2 o 3SO_2 , término singulete y término triplete, respectivamente.
Ácido nítrico (HNO_3) y nitratos alquilo ($RONO_2$)	La mayoría de los experimentos indican el proceso primario $RONO_2 + h\nu \rightarrow RO \cdot + NO_2$, donde $RO \cdot$ es el radical alcoxilo. La velocidad de absorción de los nitratos alquilo es pequeña por encima de 3000 Å, de tal forma que estos procesos no pueden desempeñar lógicamente un papel muy importante en la contaminación del aire.

Tabla 3.2 (Continuación).

Especies	Características de la absorción
Acido nitroso (HNO ₂) y nitritos alquilo (RONO)	Los nitritos alquilo se disocian según la reacción $\text{RONO} + h\nu \rightarrow \text{RO} \cdot + \text{NO}$. Los nitritos son probablemente las especies absorbentes más importantes después del NO ₂ .
Aldehídos (RCHO)	La fotodisociación de los aldehídos es posible con longitudes de onda inferiores a 3130 Å. La principal reacción de disociación es $\text{RCHO} + h\nu \rightarrow \text{R} \cdot + \text{HCO}$, donde HCO es el radical formilo.
Peróxidos (ROOR')	Los peróxidos alquilo absorben escasamente entre 3000 y 7000 Å. El proceso más conforme con los experimentos realizados es $\text{ROOR}' + h\nu \rightarrow \text{RO} \cdot + \text{R}'\text{O} \cdot$.

Tabla 3.3 Resumen de los procesos fotoquímicos primarios en la contaminación del aire.

Especie absorbente	Proceso primario	k_p a $\lambda = 45^\circ$, h ⁻¹	ϕ	Velocidad a $\lambda = 45^\circ$ y concentración, ppcm/h
NO ₂	$\text{NO}_2^* \rightarrow \text{NO} + \text{O}$	21	0,9-1	~20
O ₃ (4500-7500 Å)	$\text{O}_3^* \rightarrow \text{O}_2 + \text{O}$	1	1	1
(2900-3500 Å)	$\text{O}_3^* \rightarrow \text{O}_2 + \text{O}^*$	0,3	1	0,3
SO ₂	$^1\text{SO}_2^* \rightarrow ^3\text{SO}_2^{**}$	0,4	<1	<0,4
Nitritos alquilo	$\text{RCH}_2\text{ONO}^* \rightarrow \text{RCH}_2\text{O} \cdot + \text{NO}$ $\text{RCH}_2\text{ONO}^* \rightarrow \text{RCHO} + \text{HNO}$	5,5	<1	≤ 5,5
Nitrato alquilo	$\text{RONO}_2^* \rightarrow \text{RO} \cdot + \text{NO}_2$ $\text{RCH}=\text{CHCHO}^* \rightarrow$	0,006 ~1,5	1 ~0,1	0,006 ~0,15
Formaldehído	$\text{HCHO}^* \rightarrow \text{H} + \text{HCO}$ $\text{HCHO}^* \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}$	0,5	0,4	0,2
Aldehídos alifáticos	$\text{RCHO}^* \rightarrow \text{R} \cdot + \text{HCO}$	0,2	0,2-0,7	0,04-0,14
Acido nitroso	$\text{HONO}^* \rightarrow \text{OH} \cdot + \text{NO}$
Peróxido de hidrógeno	$\text{H}_2\text{O}_2^* \rightarrow 2\text{OH} \cdot$	0,08	1	0,08

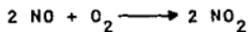
Tomado de Leighton (1961)

* el átomo de oxígeno esta en un estado energetico superior al de la reacción inmediatamente anterior.

**¹SO₂ y ³SO₂ son los terminos singlete y triplete del SO₂ excitado, de los cuales, el término singlete posee mas energ.

4. Reacciones de los Óxidos del Nitrógeno en la Atmósfera

Los óxidos de nitrógeno, NO y NO₂, desempeñan un importante papel en la química de la contaminación del aire. Tal como hemos observado la principal fuente de óxidos de nitrógeno en la atmósfera urbana es el proceso de combustión. La mayoría del NO_x producido por combustión es el NO. Sin embargo, cierta cantidad de NO₂ es producida a partir del NO presente en los gases de escape calientes de los automóviles, según la relación:



Por lo tanto, siempre habrá pequeñas cantidades de NO₂ presentes en una atmósfera urbana que contiene grandes cantidades de NO. Aparte de sus efectos sobre la visibilidad y la salud humana, el NO₂ desempeña un papel primordial en la formación de la llamada contaminación atmosférica fotoquímica, así como en la oxidación del SO₂ en sulfato. De hecho, la presencia simultánea de SO₂ y de NO_x hace que la conversión generalmente lenta del SO₂ en H₂SO₄ se acelere de manera notable.

* Ciclo Fotoquímico Básico del NO, NO₂ y O₃.

Se ha determinado sin lugar a duda que las tres reacciones más importantes entre el NO y el aire en presencia de luz solar son:



donde M es un tercer cuerpo (O₂ ó N₂ generalmente).

Estas y otras reacciones vienen representadas en la tabla 3.4 , junto con los correspondientes valores de la constante de velocidad a 298 °K.

Es importante hacer notar que hasta ahora las reacciones entre el O_2 y el NO_x se han realizado en ausencia de humedad.

Tabla 3.4 Reacciones y constantes de velocidad para la fotólisis del NO_2 en N_2 y O_2 .

Núm.	Reacción	Constantes de velocidad, a 298 °K
1	$NO_2 + h\nu \rightarrow NO + O$	Depende de la intensidad de la luz
2	$O + O_2 + M \rightarrow O_3 + M$	$2,33 \times 10^{-3}$ ppm ⁻² min ⁻¹
3	$O_3 + NO \rightarrow NO_2 + O_2$	$2,95 \times 10^1$ ppm ⁻¹ min ⁻¹
4	$O + NO_2 \rightarrow NO + O_2$	$1,38 \times 10^4$ ppm ⁻¹ min ⁻¹
5	$O + NO_2 + M \rightarrow NO_3 + M$	$4,50 \times 10^{-3}$ ppm ⁻² min ⁻¹
6	$NO_3 + NO \rightarrow 2NO_2$	$1,48 \times 10^4$ ppm ⁻¹ min ⁻¹
7	$O + NO + M \rightarrow NO_2 + M$	$2,34 \times 10^{-3}$ ppm ⁻² min ⁻¹
8	$2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$	$7,62 \times 10^{-10}$ ppm ⁻² min ⁻¹
9	$NO_3 + NO_2 \rightarrow N_2O_5$	$4,43 \times 10^1$ ppm ⁻¹ min ⁻¹
10	$N_2O_5 \rightarrow NO_2 + NO_3$	$1,38 \times 10^1$ min ⁻¹
11	$NO_3 + O_3 \rightarrow NO_2 + O_2$	$0,46 \times 10^{-1}$ ppm ⁻¹ min ⁻¹

Tomado de Seinfeld H.J. (1978)

* Reacciones Adicionales en el Sistema de NO_x, H_2O, CO_2 , y Aire.

Como hemos visto, cuando una mezcla de NO_2 y NO es irradiada en el aire, numerosas "reacciones secundarias" pueden ocurrir después de la fotólisis del NO_2 .

Estas reacciones secundarias son de naturaleza térmica más que fotolítica, ya que es la energía contenida en los reactivos y la producida en las colisiones moleculares, más que la energía de la luz, la que induce la reacción.

Es importante hacer notar que la constante de velocidad para -- una reacción térmica se escribe de manera convencional como la ecuación de Arrhenius :

$$K = k_0 \exp (-E_a/RT)$$

donde E_a es la energía de activación

R es la constante universal de los gases, y

T es la temperatura a la cual se lleva a cabo la determinación

Como hemos observado, una de las características de las atmósferas urbanas que contienen óxidos de nitrógeno es la formación de importantes cantidades de ozono.

Las reacciones que ocurren en una mezcla seca de NO , NO_2 y aire no pueden explicar los niveles de ozono típicamente observados, por lo que cuando se analizan las reacciones atmosféricas de los óxidos de nitrógeno será necesario examinar el papel que desempeña el vapor de agua y del monóxido de carbono.

Otra anomalía que se presenta es el comportamiento observado en la atmósfera de la Zona Metropolitana de la Ciudad de México, ya que es difícil determinar el medio por el cual el NO se transforma en NO_2 sin el correspondiente consumo de la molécula de ozono.

Para explicar dicha anomalía se consideran las reacciones 19, 20 y 21 de la tabla 3.5, ya que estas proporcionan una explicación de la oxidación del NO a NO_2 en un sistema de reacción que incluye NO_x , CO , agua y aire.

ESTA TESIS NO DEBE SALIR DE LA BIBLIOTECA

Tabla 3.5 Reacciones del H_2O y CO en el sistema NO_x -aire.

N.º	Reacción	Constante de velocidad a 298 °K
12	$N_2O_3 + H_2O \rightarrow 2HNO_3$	$2,5 \times 10^{-3} \text{ ppm}^{-1} \text{ min}^{-1}$
13	$HNO_3 + NO \rightarrow HNO_2 + NO_2$	$2,5 \times 10^{-4} \text{ ppm}^{-1} \text{ min}^{-1}$
14	$HNO_3 + HNO_2 \rightarrow 2HNO_2 + H_2O$	$0,2 \text{ ppm}^{-1} \text{ min}^{-1}$
15	$NO + NO_2 + H_2O \rightarrow 2HNO_2$	$4,3 \times 10^{-4} \text{ ppm}^{-1} \text{ min}^{-1}$
16	$HNO_2 + h\nu \rightarrow NO + OH\cdot$	Depende de la intensidad de la luz
17	$OH\cdot + NO_2 \rightarrow HNO_3$	$1,5 \times 10^4 \text{ ppm}^{-1} \text{ min}^{-1}$
18	$OH\cdot + NO \rightarrow HNO_2$	$1,2 \times 10^4 \text{ ppm}^{-1} \text{ min}^{-1}$
19	$OH\cdot + CO \rightarrow CO_2 + H\cdot$	$250 \text{ ppm}^{-1} \text{ min}^{-1}$
20	$H\cdot + O_2 + M \rightarrow HO_2\cdot + M$	Muy rápida
21	$HO_2\cdot + NO \rightarrow NO_2 + OH\cdot$	$700 \text{ ppm}^{-1} \text{ min}^{-1}$
22	$HO_2\cdot + HO_2\cdot \rightarrow H_2O_2 + O_2$	$5,3 \times 10^3 \text{ ppm}^{-1} \text{ min}^{-1}$
23	$H_2O_2 + h\nu \rightarrow 2OH\cdot$	Depende de la intensidad de la luz

Tomado de Seinfeld H.J. (1978)

▲ Reacciones de los Hidrocarburos en la Atmósfera.

Aunque la irradiación de un sistema que contiene NO , CO , H_2O y aire - provoca la oxidación del NO y la producción de O_3 , la adición de una, cualquiera de las especies orgánicas en el sistema acelera notablemente el proceso de fotooxidación.

Especies orgánicas que favorecen la velocidad de oxidación incluyen las oleofinas (ó alquenos), los aldehidos, las cetonas, la mayoría de las parafinas y de los compuestos aromaticos, así como los acetileno de cadena larga. Estas especies penetran en la atmósfera de diversas formas y son :

- a) El escape de los automóviles contiene grandes cantidades de gasolina sin quemar o parcialmente quemada.
- b) El llenado de los depositos de gasolina desplaza aire -

saturado de gasolina a la atmósfera.

c) Los disolventes orgánicos utilizados para diversas actividades como en la limpieza en seco y solventes contenidos en las pinturas los cuales se evaporan.

d) Numerosos productos orgánicos se escapan a la atmósfera de diversa fábricas tales como: fábricas de productos químicos, refinerías de petróleo, industria de perfumería, etc.

La contribución de los automóviles es generalmente mayor, por ejemplo para el año de 1985 la Secretaría de Desarrollo Urbano y Ecología (SEDUE), afirma que las especies orgánicas reactivas encontradas en la atmósfera de la Zona Metropolitana de la Ciudad de México alcanzan el 79 %, mientras que las correspondientes a la industria solo fue de un 21 %.

Altshuller y col. (1971), midieron la composición de los hidrocarburos presentes en la atmósfera de emisiones de automóviles y encontraron los siguientes resultados :

alcanos 53 % (excepto CH_4)

alquenos 16 %

alquil bencenos 20 %

acetilenos 11 %

* Mecanismos de Oxidación de los Hidrocarburos en la Contaminación del Aire.

Resulta una labor difícil tratar de explicar los mecanismos de las reacciones hidrocarburos-oxidantes que contribuyen a la for

mación de los contaminantes atmosféricos secundarios. La reducida concentración de las sustancias reaccionantes, las velocidades de reacción típicamente elevadas, junto con la corta vida y las bajas concentraciones de los productos de la oxidación primaria han impedido generalmente la realización de investigaciones experimentales decisivas por la SEDUE y otros organismos nacionales.

* Reacciones de Oxidación del Atomo de Oxígeno.

Los átomos de oxígeno se forman como consecuencia de la fotólisis de NO_2 y son considerados generalmente como una de las especies iniciadoras de las reacciones responsables de la formación del smog fotoquímico. Sin embargo, aunque los átomos de oxígeno reaccionan rápidamente con las olefinas (alquenos), las reacciones de los compuestos aromáticos y de los acetilenos con los átomos de oxígeno avansan lentamente, con velocidades inferiores en uno a dos ordenes de magnitud a la de la reacción con las oleofinas.

Dos de los estados electrónicos del átomo de oxígeno son importantes en la química de la atmósfera:

- el estado electrónico sin excitar
- el estado electrónico con excitación de primer grado y que corresponden a los átomos de oxígeno triplete- $\text{P } \overset{0}{\underset{0}{\text{O}}} ({}^3\text{P})$ y los átomos de oxígeno singletes-D $\overset{0}{\underset{0}{\text{O}}} ({}^1\text{D})$, respectivamente.

La disociación del NO_2 por absorción de luz, con longitud de onda comprendida entre 2900 y 4300 Å, produce un átomo de oxígeno

en estado triplete. Ha sido esta forma de oxígeno atómico sobre la que se ha centrado nuestra atención.

El átomo de oxígeno singlete-D, que es mucho más reactivo que el átomo de oxígeno triplete-P en edo. de referencia, puede formarse por fotólisis del ozono en el intervalo de longitudes de onda comprendidas entre 2900 y 3500 Å.

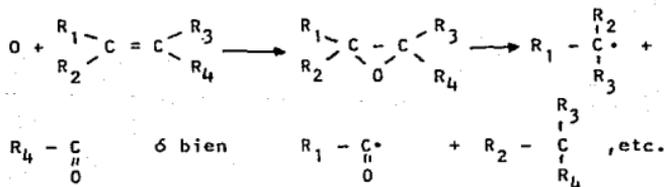
(a) Reacciones con Alcanos (ó Parafinas).

La reacción del átomo de oxígeno con los alcanos causa posiblemente la abstracción de un átomo de hidrógeno (Leighton 1961)



(b) Reacciones con Alquenos (u Oleofinas).

Los átomos de oxígeno se unen generalmente a los alquenos, formando un compuesto epoxi oxidado, que luego se descompone en un radical alquilo y un radical acilo.



(c) Reacciones con los Compuestos Aromáticos.

Todavía no se conoce el mecanismo (a nivel de la fotoquímica atmosférica) por el cual el átomo de oxígeno ataca a los compuestos aromáticos. Entre los productos observados resultantes de la reacciones en cadena de un átomo de oxígeno con los compuestos aromáticos figuran los peróxidos, los ácidos y los alcoholes.

Durante su reacción con los compuestos aromáticos mono sustituidos, el oxígeno atómico puede atacar tanto a la cadena lateral alquilo (como lo haría con un alcano), como con el anillo bencénico.

La tabla 3.6 resume las constantes de velocidad de algunas de las reacciones entre el oxígeno atómico y los hidrocarburos.

▲ Reacciones de Oxidación con el Radical Hidroxilo (o Hidroxido).

Los radicales hidroxilo penetran en la atmósfera por fotólisis del HNO_2 , y, como veremos más adelante, con productos de las reacciones de degradación de los radicales libres.

Las reacciones de OH con los hidrocarburos son muy similares a la del oxígeno atómico excepto en dos aspectos :

- a) Las reacciones del OH con un hidrocarburo determinado son generalmente mucho más rápidas que las del oxígeno atómico.
- b) Las reacciones de abstracción del oxígeno producen ramificación de la cadena (mas la de un radical libre), ya que el OH se transforma en H_2O , mientras que el átomo de oxígeno se transforma en OH.

(a) Reacciones con los Alcanos (o Parafinas).

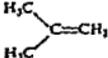
La reacción alcano-OH provoca una abstracción de hidrógeno en la molécula, especialmente en hidrógenos secundarios y terciarios; formando un radical alquilo :



La velocidad de reacción de un alcano determinado con OH aumen-

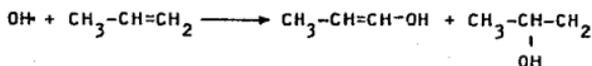
ta generalmente en función del número de átomos de hidrógeno en la molécula, especialmente hidrógenos secundarios y terciarios.

Tabla 3.6 Constantes de velocidad de un grupo seleccionado de reacciones entre el oxígeno atómico y los hidrocarburos.

Hidrocarburo	Constante de velocidad a 298°K. ppm ⁻¹ min ⁻¹
Olefinas	
Eileno $H_2C=CH_2$	1190
Propileno $H_2C=CHCH_3$	6810
1-Buteno $H_2C=CHCH_2CH_3$	6810
Isobuteno 	3.0×10^4
Ciclopenteno 	2.35×10^4
Ciclohexeno 	2.06×10^4
Alkanos	
Metano CH_4	0,0176
Etano C_2H_6	1,37
Propano C_3H_8	12,3
n-Butano C_4H_{10}	32,4
n-Pentano C_5H_{12}	85,5
Ciclopentano 	147
Ciclohexano 	177
Compuestos aromáticos	
Benceno 	30,8
Tolueno 	107
Aldehídos	
Formaldehído $HCHO$	220
Acetaldehído CH_3CHO	544

(b) Reacciones con los Alquenos.

Los radicales hidroxilo reaccionan con los alquenos por adición en los dobles enlaces. Morris y col. (1971) observaron que el OH causa aducción en sus reacciones con :



(c) Reacciones con los Compuestos Aromáticos.

Se piensa generalmente que los radicales hidroxido abstraen a los átomos de hidrógeno alfa de los compuestos aromáticos ramificados de un modo idéntico al que hemos supuesto en el caso de los átomos de oxígeno :



▲ Reacciones de Oxidación del Ozono.

El ozono empieza a formarse en la atmósfera en cantidades significativas cuando el nivel de concentración de NO_2 llega a ser aproximadamente 25 veces superior a la concentración de NO .

El ozono es un agente oxidante fuerte. En la Zona Metropolitana de la Ciudad de México se han encontrado concentraciones de ozono de 0.25 ppm e incluso superiores; a estas concentraciones el ozono y los alquenos reaccionan a una velocidad apreciable.

(a) Reacciones de los Alcanos y los Compuestos Aromáticos

El ozono no reacciona a una velocidad importante ni con los alcanos ni con los compuestos aromáticos a concentraciones bajas, o sea menores a 0.1 ppm.

(b) Reacciones con los Alquenos.

Las reacciones del ozono con los alquenos en fase gaseosa han sido estudiadas en forma extensiva algunas están resumidas en la tabla 3.9.

Sin embargo, todavía no se han determinado ni el mecanismo de la reacción alqueno-ozono en fase gaseosa, ni se ha identificado de manera decisiva los productos de la descomposición inicial, (ver ejemplos en la tabla 3.8 y constantes de velocidad de reacciones alqueno-ozono en la tabla 3.9).

Tabla 3.7 Constantes de velocidad de un grupo determinado de reacciones radical - Hidroxido-hidrocarburos.

Hidrocarburos	Constante de velocidad a 298 °K, ppm ⁻¹ min ⁻¹ *
Alcanos	
Metano	16,5
Etano	443
Propano	1800
n-Butano	5700
Ciclohexano	1,2 × 10 ⁴
Olefinas	
Etileno	7550
Propileno	2,5 × 10 ⁴ **
Acetileno	1470
Aldehídos	
Formaldehído	2,35 × 10 ⁴ **
Acetaldehído	2,35 × 10 ⁴ **

* Johnson y col. (1970) dan un análisis completo de las constantes de velocidad de las reacciones OH-alcanos así como referencias hasta 1970. Los valores presentados en esta tabla son medidas representativas.

** Niki y col. (1972) dan un análisis de las constantes de velocidad de las reacciones de OH con el propileno, el formaldehído y el acetaldehído.

Tabla 3.8 Mecanismos de las reacciones del ozono con etileno, propileno e isobutileno.

Olefina	Mecanismo
Etileno	$C_2H_4 + O_3 \longrightarrow HCHO + CH_2=O$
Propileno	$C_3H_6 + O_3 \longrightarrow HCHO + CH_2=O$
	$CH_2=CH=O \longrightarrow CH_2\dot{C} + OH\cdot$
	$C_3H_8 + O_3 \longrightarrow HCHO + CH_3C(=O)CH_3$
	$CH_3C(=O)CH_3 + O_3 \longrightarrow CH_3C(=O)CH_2 + CH_2=O$
	$CH_3C(=O)CH_2 + O_3 \longrightarrow (CH_3)_2CO + O_2$
	$CH_3C(=O)CH_2 + O_3 \longrightarrow CH_2\dot{C} + CH_3O\cdot$
Isobutileno	$CH_2=C(CH_3) + O_3 \longrightarrow HCHO + O_2$

Tabla 3.9 Constantes de velocidad de un grupo seleccionado de reacciones ozono-alqueno.

Olefina	Constante de velocidad a 298 °K, ppm ⁻¹ min ⁻¹
Etileno	2.96×10^{-3}
Propileno	0.016
1-Buteno	0.0147
Isobuteno	0.034
Ciclohexeno	0.044
Butadieno $H_2C=CHCH=CH_2$	0.0134
2,3-Dimetil-2-buteno	1.1

▲ Mecanismo de Oxidación de los Hidrocarburos Oxigenados en la Contaminación del Aire.

Seizinger y Dimitriades (1972) han demostrado la presencia de aldehidos y cetonas es los gases de escape de los automóviles que consumen hidrocarburos simples. Como hemos indicado anteriormente los hidrocarburos oxigenados presentan solamente alrededor del 1% de los hidrocarburos encontrados en los gases de escape de los automóviles. Esto nos hace pensar que la principal fuente de hidrocarburos oxigenados en la atmósfera sea la oxidación de los hidrocarburos y la descomposición de los radicales libres en la atmósfera.

Entre los hidrocarburos oxigenados producidos de esta manera, los aldehidos parecen formarse más fácilmente que las cetonas, y que estas se producen únicamente cuando la reacción tiene lugar en un átomo de carbono enlazado, por lo menos, con dos átomos de carbono de la molécula que se trata de oxidar. Por consiguiente, concentramos nuestra atención en esta sección sobre las reacciones de los aldehidos.

▲ Fotólisis de Aldehidos.

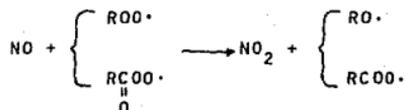
Bajo la acción de luz solar con longitud de onda superior a 3000 Å, los aldehidos se fotodisocian, dando comienzo a una serie de reacciones en cadena :



Leighton (1961) calculó que la velocidad de esta reacción de fotólisis es aproximadamente una centésima parte de la velocidad de fotodisociación del NO_2 . En el caso del formaldehido es posible una se--

▲ Reacciones con el NO.

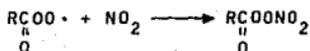
Se piensa que el principal mecanismo por el cual el NO se oxida a NO₂, sin consumo de ozono, es a través de su reacción con los radicales peróxidos :



La velocidad de este tipo de reacción disminuye probablemente a medida que el tamaño del grupo R aumenta, ya que los grandes grupos R tienen un mayor número de grados de libertad vibratorios entre los que se distribuye la energía del radical libre.

▲ Reacción con el NO₂.

A medida que el NO es oxidado y que el NO₂ se acumula durante la formación del smog, la reacción de los radicales peróxidos (o peróxidos) con el NO₂ se convierte cada vez más en una reacción de importancia. Si el radical peróxido es un radical peroxiacilo, los productos formados son estables y conocidos como los nitratos peroxiacilos (PAN) :



Sin embargo, el fenilperoxinitrato y el alquilperoxinitrato (ROONO₂) son especialmente inestables y se desconoce si es que llegan incluso a formarse.

El PAN que si es factible de formarse es el nitrato de peroxiacetileno :



y el nitrato de metilo (aunque este último no es un nitrato peroxiacético; PAN) :



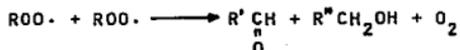
los cuales son irritantes fuertes a los ojos.

▲ Reacciones Radical-Radical.

El número de radicales peróxidos en el sistema de smog está limitado por las reacciones de combinación de estos radicales entre sí. Estas reacciones pueden ser combinaciones directas para dar un peróxido y oxígeno :



o de descomposición, dando lugar a un aldehído (o una cetona), un alcohol y oxígeno :



3.5 Smog Fotoquímico.

Se denomina smog fotoquímico a la mezcla de reaccionantes y de productos de la reacción existente entre los hidrocarburos y el NO_x .

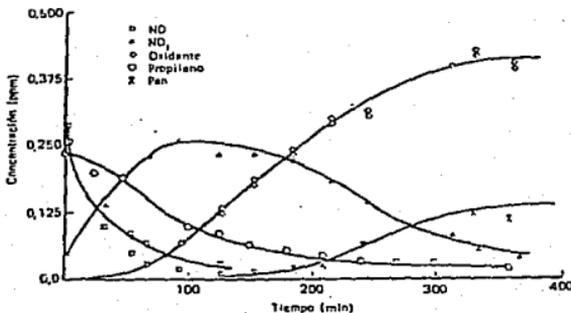
El smog fotoquímico se produce en un sistema extremadamente complicado, en el que tanto la meteorología como las emisiones continuas de contaminantes y las reacciones químicas desempeñan un papel importante.

Tanto en el laboratorio como en la atmósfera, la irradiación con luz ultravioleta de aire conteniendo hidrocarburos y óxidos de nitrógeno en concentraciones del orden de ppm produce :

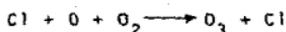
- a) la oxidación de NO en NO₂
- b) la oxidación de hidrocarburos
- c) la formación de ozono.

la figura 3.7 muestra las características generales del comportamiento concentración tiempo de un sistema hidrocarburo-NO_x-aire en un reactor experimental irradiado. Aunque los datos experimentales de la figura 3.7 comprenden únicamente el hidrocarburo propileno (C₃H₆), la fotooxidación del propileno en presencia de NO_x pone de manifiesto las principales características del smog fotoquímico.

fig. 3.7 Datos experimentales sobre la fotólisis de una mezcla inicial de 0.25 ppm de propileno, 0.26 ppm de NO y 0.05 ppm de NO₂ en el aire. Experimento llevado a cabo por S.L. Kopezynski; U.S. Environmental Protection Agency.



Ahora bien segun Springer G.S.³¹ (1980), si en una camara de smog tenemos una mezcla de $Cl^{**}-NO_x$ -aire, tendremos que aun con pequeñas cantidades de Cl^{**} se incrementa la concentración de ozono (ta como ocurre al adicionar hidrocarburos a la mezcla NO_x -aire), ya que el Cl^{**} ayuda a la rapida oxidación del NO_x a NO_2 , a través de las siguientes reacciones :



Nota : La especie $Cl^{**} = ClO_2$ (bióxido de cloro).

En las figuras 3.8 y 3.9 se muestran las características generales del comportamiento concentración tiempo del sistema Hidrocarburos-- NO_x -aire monitoreado por la Red Automática para las zonas Pedregal y Tlalnepantla respectivamente.

Es importante hacer notar la similitud que existe entre las figuras 3.7 ,3.8 y 3.9 por lo que podemos confirmar que los resultados de los experimentos llevados a cabo en las cámaras de smog son similares a los resultados obtenidos en este caso por la Red de Monitoreo Automática de la SEDUE instalada para la Zona Metropolitana de la Ciudad de México (ZMCM).

Respecto a las figuras 3.8 y 3.9 podemos observar que no se encuentra graficada la concentración de HC en la atmósfera, ya que la SEDUE no cuenta con un sistema de monitores para HC ;sin embargo a cantidades aproximadamente iguales de HC- NO_x producen importantes cantidades de O_3 de acuerdo a lo que se discutirá en la siguiente sección.

fig. 3.8 Datos de monitoreo automático para la Zona del Pedregal.

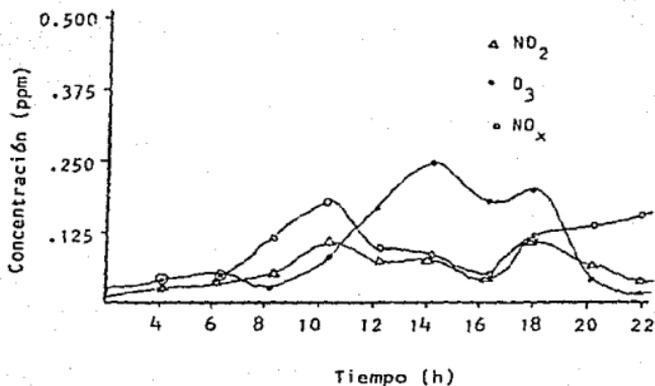
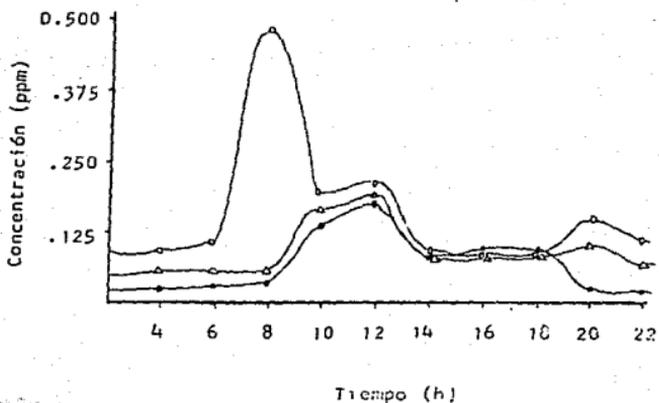


fig. 3.9 Datos de monitoreo automático para la Zona de Tlalnepantla.



Dmitriev M.T.⁶ afirma que se utiliza tradicionalmente el ozono como medida de la gravedad de un episodio de smog fotoquímico.

Una cuestión importante desde el punto de vista estrategia de lucha contra la contaminación, consiste en reducir las emisiones de hidrocarburos (HC) y de óxidos de nitrógeno (NO_x) de tal forma que las condiciones atmosféricas iniciales (a las primeras horas de la mañana) favorezcan la mínima formación de ozono.

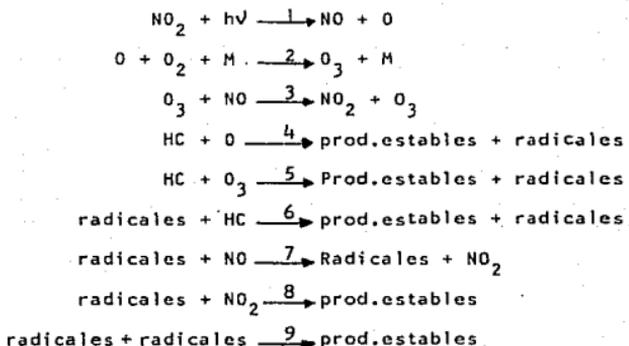
En estudios realizados sobre el efecto de las concentraciones iniciales en la formación de ozono, y llevadas a cabo bajo condiciones experimentales controladas, se ha observado que la cantidad máxima de ozono producida durante el periodo de irradiación fijo, aumenta rápidamente, alcanzando un valor máximo y finalmente disminuye a medida que se eleva la concentración inicial de NO respecto a un valor fijo de la concentración inicial de hidrocarburo. Sin embargo a estudios realizados por Korth y Col. existen pruebas de que el efecto inhibitorio del NO en la formación de ozono no es una verdadera inhibición, sino un retraso.

Aunque el SO_2 puede estar presente en el smog fotoquímico, no es un constituyente necesario para que se lleve a cabo la formación de ozono, por ello no tendremos en cuenta el papel del SO_2 en el smog fotoquímico en esta sección; la química del SO_2 la estudiaremos en la sección siguiente.

▲ Mecanismo Cinético Cualitativo para el Smog Fotoquímico.

Basándonos en lo tratado en la sección 3.4, es posible establecer un marco conceptual que sirva de base para el estudio de los mecanismos cinéticos del smog fotoquímico.

Un esquema cinético muy generalizado sería el siguiente :



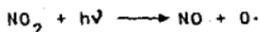
No se trata de utilizar este mecanismo para establecer predicciones cuantitativas, sino con objeto de estudiar las características cualitativas del sistema smog fotoquímico en general. Para ello, hemos elegido las tres reacciones inorgánicas más importantes (reacciones 1 a 3), los tres tipos de reacción de oxidación de los hidrocarburos (reacciones 4 a 6) y tres tipos de reacción de radicales libres (reacciones 7 a 9).

El sistema smog fotoquímico consiste en una serie de reacciones en cadena en las que los radicales libres, una vez producidos, pueden tomar parte en numerosas reacciones antes de ser finalmente eliminados.

Dentro de la terminología de los procesos en reacción en cadena, las reacciones que se producen en el sistema del smog fotoquímico pueden clasificarse en cuatro tipos distintos :

- a) Reacciones de iniciación .-son aquellas que proporcionan los -

radicales libres iniciadores de las reacciones en cadena, por ejemplo :

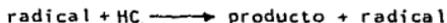


b) Reacciones de ramificación.- aquellas en las que se produce un aumento real de las especies radicales, como por ejemplo :



con una formación de radicales considerable (o sea superior a 1).

c) Reacciones de propagación .- son aquellas en las que no hay ganancia o pérdida de radicales, sino simplemente un cambio de identidad, por ejemplo :



d) Reacciones de terminación .- son las que eliminan radicales libres a través de la formación de productos finales estables , por ejemplo las reacciones 8 y 9.

Para poder predecir la transformación rápida de NO en NO₂ , un mecanismo debe poder simular el efecto causado por las diferentes proporciones iniciales de los productos reaccionantes sobre los productos finales del smog fotoquímico, para lo cual consideraremos dos casos tanto de concentración baja de NO₂ como de concentración elevada de NO₂.

El proceso del smog fotoquímico se inicia por la presencia de NO₂ , siendo la velocidad de aumento de la cantidad total de los radicales en función de la concentración inicial del NO₂.

El NO₂ alcanza su concentración máxima cuando la velocidad de trans

formación del NO en NO₂ es exactamente igual a la velocidad de terminación de los radicales causada por el NO₂. Si esta concentración máxima de NO₂ es baja (es decir, si el total de NO_x es bajo), la concentración de los radicales alcanzará niveles muy elevados. Los radicales se transforman rápidamente NO en NO₂, permitiendo la transformación de ozono.

A medida que la cantidad total de NO_x inicial aumenta y, por consiguiente, la concentración de NO₂ en su punto máximo, la cantidad de ozono formado aumentará hasta un cierto punto. Ese punto se alcanza cuando la eliminación de radicales por NO₂ es, al menos, tan rápida como la ramificación de la cadena. A medida que la cantidad de NO_x inicial sigue aumentando, y, por consiguiente, la de NO₂, la concentración de radicales en equilibrio sigue disminuyendo, tal como hemos visto anteriormente. El resultado de todo ello es una reducción progresiva de la velocidad de formación de ozono.

Podemos examinar también el efecto de las proporciones iniciales de productos reaccionantes sobre la cantidad máxima de ozono formado durante el periodo de irradiación.

Consideremos primero el caso en el que la concentración inicial de NO_x (NO + NO₂), es elevada en comparación con la concentración inicial de HC. Hay que hacer notar que el hecho de que las concentraciones relativas de NO y NO₂ determinan solamente el tiempo necesario para la conversión de NO en NO₂ y no deben afectar la concentración máxima de ozono alcanzada. En estas condiciones los hidrocarburos se agotan antes de que todo el NO se haya transformado en NO₂. Dado que una vez agotados los HC todavía quedan cantidades apreciables de NO,

el ozono no podra ancanzar una concentraci3n significativa.

Consideremos ahora el caso opuesto, es decir, aquel en el la concentraci3n de NO, es mucho menor que la concentraci3n de HC. En estas condiciones, el NO se transforma r3pidamente en NO₂ con escasa reducci3n de HC. A medida que el NO disminuye, el ozono puede llegar a acumularse. Sin embargo, como consecuencia de la elevada concentraci3n de HC, la reacci3n O₃ con HC impedira que la concentraci3n de ozono llegue a ser demasiado elevada.

Es importante mencionar que dadas las condiciones de la Zona Metropolitana de la Ciudad de M3xico, podemos observar un caso particular que reviste condiciones tan especiales que no pueden ser incluidas dentro de los dos anteriores casos por lo que a continuaci3n pasaremos a exponerlo; tenemos que la concentraci3n de NO_x es aproximadamente igual a la concentraci3n de HC, y por consiguiente sera este el que produzca una mayor concentraci3n de ozono.

De acuerdo a estudios preeliminares de Bravo y Col. (1986), explica que al disminuir la cantidad de plomo en las gasolinas (la cual es una medida acertada tomada el 14 de febrero de 1986 como una de las 21 alternativas de control ambiental), al parecer se ha instrumentado de tal manera, en el que si bien se redujo el plomo de las gasolinas (especificamente de la llamada nova plus), se incrementaron algunos compuestos org3nicos e hidrocarburos para mantener su 3ndice de octanos, lo cual explica el aumento de ozono en ZMCM. El monitoreo realizado por SEDUE coincide con los datos obtenidos por la estaci3n de monitoreo del Departamento de Contaminaci3n Ambiental del Centro de Ciencias de la Atm3sfera de la UNAM.

Se señalo finalmente que en las lecturas realizadas en el periodo - Septiembre-Noviembre de 1986 se han registrado valores máximos de - hasta 0.25 ppm, los cuales rebasan la Norma Mexicana de la calidad - de aire por lo que respecta al ozono atmosférico, establecida en - 0.11 ppm.

Para un análisis cuantitativo del comportamiento concentración tiempo tanto en las cámaras de smog como en la atmósfera es necesario incluir las reacciones citadas en la sección 3.3

▲ Papel del Monóxido de Carbono en el Smog Fotoquímico.

Se ha observado que la presencia del monóxido de carbono, en concentraciones de 100 ppm o superiores acelera la oxidación del NO a NO₂ (Westberg y Col., 1971).

Este efecto del CO puede explicarse por las reacciones 19 a 21 de la tabla 3.5 ; ésta es la causa de que la reacción de oxidación del CO por OH (reacción 19), sea el primer paso de la cadena por lo cual esta reacción recibió una atención especial. Sin embargo, debido a -- que las concentraciones ambientales de CO son frecuentemente del orden de 6.5 a 8 ppm en la ZMCM , es muy probable que la influencia - del CO en el smog fotoquímico en la ZMCM sea muy pequeña.

3.6 Reacciones de los Oxidos de Azufre en la Atmósfera.

Los óxidos de azufre y, en particular, el dióxido de azufre han sido tema de numerosos estudios en relación con la química de la atmósfera.

La mayoría de los resultados sugiere que el destino final del SO₂ - en la atmósfera es su oxidación a sulfato, aunque el mecanismo deta-

llado de la oxidación del SO_2 en la atmósfera no se conoce todavía por completo.

Uno de los problemas que complica la interpretación de los procesos seguidos por el óxido de azufre en la atmósfera es el hecho de que los diferentes procesos de reacción pueden ser simultáneamente homogéneos y heterogéneos.

Por otra parte existen dos procesos de conversión del SO_2 en sulfato y son :

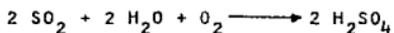
- a) Oxidación catalítica del SO_2 , y la
- b) Oxidación fotoquímica del SO_2

Será ciertamente simplificar demasiado el suponer que el SO_2 se oxida por uno u otro de estos métodos en todos los casos. No obstante, bajo condiciones de cielo cubierto, de alto nivel de humedad y de elevada concentración de partículas, es muy probable que la oxidación catalítica (heterogénea), sea el principal proceso de transformación del SO_2 . Por otra parte, durante un día soleado, y en una atmósfera contaminada con NO_x -HC se hace necesaria la existencia de una reacción fotoquímica para explicar las velocidades de oxidación observadas, especialmente cuando la disponibilidad de partículas y compuestos capaces de neutralizar el ácido (como el amoníaco) son insuficientes para producir, por un proceso catalítico, las velocidades de oxidación realmente observadas.

- a) Oxidación catalítica del SO_2

La oxidación del SO_2 por las partículas atmosféricas está fuertemente limitada debido a la rápida saturación de la superficie de la partícula.

El dióxido de azufre se disuelve rápidamente en gotitas de agua, donde el oxígeno disuelto la oxida rápidamente a ácido sulfúrico en presencia de sales de diversos metales, tales como el hierro y el manganeso generalmente presentes en la atmósfera urbana bajo la forma de partículas en suspensión. La reacción total puede escribirse así :



A elevados niveles de humedad, estas partículas hacen las veces de núcleos de condensación o sufren un proceso de hidratación que las transforman en gotitas de solución. A partir de ese momento, el proceso de oxidación continúa por absorción tanto de SO_2 como de O_2 por el aerosol líquido, seguida de la reacción química en fase líquida,

A medida que la gotita se vuelve más ácida, la velocidad de reacción se reduce de manera considerable debido a la disminución de la solubilidad del SO_2 . Sin embargo en presencia de una cantidad suficiente de amoníaco, la acumulación de H_2SO_4 no dificulta el proceso de oxidación.

D. Moeller (1980), reporta para un intervalo de pH (entre 4 y 5), una velocidad a la cual la oxidación del SO_2 tiene su máximo este es, entre $1 \cdot 10^{-5}$ y $1 \cdot 10^{-4} \text{ seg}^{-1}$.

En fase líquida cuando la concentración de ácido en disolución supera un cierto nivel, la elevada concentración de H^+ impide una nueva disociación del H_2SO_4 y la solubilidad del SO_2 se hace constante.

b) Oxidación fotoquímica del SO_2

En presencia del aire y expuesto a la radiación solar, el SO_2 se oxida lentamente a SO_3 . En presencia de agua, el SO_3 se transforma rápidamente en ácido sulfúrico. Dado que prácticamente ninguna radiación con longitud de onda inferior a 2900 Å llega a la superficie de la tierra, y dado que la disociación de SO_2 a SO y O solo es posible por absorción de luz con longitudes de onda inferiores a 2180 Å (lo que corresponde a una energía de disociación del enlace de 135 Kcal), los principales procesos fotoquímicos posteriores a la absorción luminosa por SO_2 en la baja atmósfera han de tener lugar a través de moléculas activas de SO_2 y no por disociación directa.

Por consiguiente, la transformación de SO_2 en SO_3 en el aire limpio es el resultado de una reacción en varias etapas, en la que intervienen moléculas excitadas de SO_2 , O y óxidos de azufre distintos al SO_2 . En presencia de hidrocarburos reactivos y de óxidos de nitrógeno, la velocidad de transformación de SO_2 en SO_3 aumenta notablemente. Además, la oxidación del SO_2 en este tipo de sistemas va frecuentemente acompañada por una formación considerable de aerosoles.

La identificación del mecanismo predominante en la reacción química ocurrida tras la irradiación de sistemas conteniendo SO_2 , HC , NO_x , aire y agua es uno de los problemas actuales más importantes de la química de la contaminación atmosférica.

* Oxidación Fotoquímica del SO_2 en Mezclas de Hidrocarburos, Óxidos de Nitrógeno y Aire.

El resultado observado tras la introducción de hidrocarburos y óxidos de nitrógeno en una mezcla de SO_2 y aire es un aumento notable en la velocidad de oxidación que la velocidad de oxidación observada en el aire limpio (D. Moller ; 1980).

La tabla 3.11 presenta diversos valores de la velocidad de oxidación del SO_2 en estas mezclas. Contrariamente a la situación creada por una neblina industrial conteniendo iones metálicos, es poco probable que en el caso que consideramos ahora exista un mecanismo catalítico, a pesar de la intensa formación de aerosol que tiene lugar en estos sistemas.

Las reacciones características del sistema integrado por SO_2 , HC, NO_x y aire son las menos conocidas de todas las reacciones de la química de la atmósfera. Los posibles procesos de oxidación del SO_2 en dicho sistema son muy diversos.

De la tabla 3.11 podemos observar que las reacciones 1, 2, y 3 carecen de importancia en fase gaseosa, aunque la presencia de gotitas de agua en una mezcla de SO_2 , O_3 y aire hace que se observe una desaparición rápida, tanto del SO_2 como del O_3 , por lo que la reacción 3 se desarrolla eficientemente en fase líquida.

Las constantes de velocidad de las reacciones 4 y 5 no son conocidas todavía y los valores indicados en la tabla 3.11 no son más que estimaciones muy aproximadas. Las reacciones 6 y 7, con participación de radicales peroxilo, pueden ser importantes para

la oxidación del SO_2 , del mismo modo que reacciones semejantes - lo son en la oxidación del NO . Cox y Penkett (1971) han señalado que el SO_2 es oxidado por un producto resultante de las reacciones ozono-alquenos, posiblemente el dirradical intermediario - que figura en la reacción 8.

Wilson y col. (1972) han observado experimentalmente una reducción en las concentraciones máximas de NO_2 en todos los sistemas de reacción HC-NO_x , a los que se añade el SO_2 . Esta observación puede atribuirse a una reacción entre el SO_2 y un producto de la reacción del sistema $\text{O}_3\text{-NO}_2$. Asimismo, encontraron que la adición de SO_2 disminuye la formación de ozono en los sistemas de alquenos y alcanos.

La eliminación de NO_x por SO_2 reduce la de NO_2 y, por consiguiente, las concentraciones de ozono; sin embargo hay que tener cuidado en este punto ya que si la concentración de SO_2 se agrega a un sistema dado en exceso se puede caer en un error ya que se va a crear ahora un nuevo problema que es la formación de un smog del tipo reductor.

En resumen, el SO_2 reacciona intensamente con muchas de las especies presentes en el smog fotoquímico. El efecto más llamativo es el fuerte aumento de la tendencia a formar aerosoles.

Tabla 3.11 Reacciones entre SO_2 , NO_x e hidrocarburos en la atmósfera.

N.º	Reacción	Constante de velocidad a 298°K
1	$\text{O} + \text{SO}_2 + \text{M} \rightarrow \text{SO}_3 + \text{M}$	$2,71 \times 10^{-14} \text{ ppm}^{-2} \text{ min}^{-1}$
2	$\text{SO}_2 + \text{NO}_3 \rightarrow \text{SO}_3 + \text{NO}$	$1,3 \times 10^{-14} \text{ ppm}^{-1} \text{ min}^{-1}$
3	$\text{SO}_2 + \text{O}_3 \rightarrow \text{SO}_3 + \text{O}_2$	Lenta en fase gaseosa
4	$\text{SO}_2 + \text{NO}_3 \rightarrow \text{SO}_3 + \text{NO}_2$	$\leq 2,5 \times 10^{-3} \text{ ppm}^{-1} \text{ min}^{-1}$
5	$\text{SO}_2 + \text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{SO}_3 + 2\text{NO}_2$	$\leq 1,7 \times 10^{-8} \text{ ppm}^{-1} \text{ min}^{-1}$
6	$\text{SO}_2 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{SO}_3 + \text{OH}$	$0,44 \text{ ppm}^{-1} \text{ min}^{-1} (\Delta H = -19)$
7	$\text{SO}_2 + \text{RO}_2 \rightarrow \text{SO}_3 + \text{RO}$ $\rightarrow \text{RO}_2\text{SO}_2$	$0,57 \text{ ppm}^{-1} \text{ min}^{-1}$ No ha sido medida
8	$\text{SO}_2 + \text{R}_2\text{CO}_2 \rightarrow \text{R}_2\text{CO} + \text{SO}_3$	No ha sido medida **
9	$^1\text{SO}_2 + \text{O}_3 \rightarrow \text{SO}_3 + \text{O}(^1\text{P})$	$> 235 \text{ ppm}^{-1} \text{ min}^{-1}$
10	$\text{SO}_2 + \text{RH} \rightarrow \text{RSO}_2\text{H}$ $\rightarrow \text{SO}_2\text{H} + \text{R}$	Depende del hidrocarburo
11	$\text{SO}_2 + \text{R} \rightarrow \text{RSO}_2$	$\sim 4,4 \times 10^2 \text{ ppm}^{-1} \text{ min}^{-1} (\text{CH}_3)$
12	$\text{SO}_2 + \text{RO} \rightarrow \text{ROSO}_2$	$\sim 4,4 \times 10^2 \text{ ppm}^{-1} \text{ min}^{-1} (\text{OH})$

* Se calcula que RO_2 y RCOO_2 oxidan el NO alrededor de un 30 por 100 más rápido que HO_2 . Suponiendo que esta misma diferencia de un 30 por 100 es aplicable también al SO_2 , y basándose en la constante de velocidad de la reacción 6 puede obtenerse un valor correspondiente a la reacción 8 de $0,57 \text{ ppm}^{-1} \text{ min}^{-1}$.

** Cox y Penkett (1971) estudiaron la formación de SO_3 en un sistema formado por O_3 , olefinas y SO_2 . De cada 100 moléculas de ozono consumidas, aproximadamente 8 moléculas de SO_2 fueron oxidadas, de lo que puede deducirse que 8 de cada 100 birradicales reaccionaron con SO_2 . Bajo los niveles de concentración utilizados en el experimento, la concentración del SO_2 era 4 veces superior a la concentración de O_3 . Por tanto, 8 niveles equivalentes de O_3 y SO_2 puede suponerse que solamente 2 de cada 100 birradicales reaccionaron con SO_2 .

3.7 Los Aerosoles en la Atmósfera.

Se admite desde hace mucho tiempo el hecho de que los procesos de reacción en la atmósfera van frecuentemente acompañados por la formación de aerosoles. Sin embargo, y a pesar del reconocimiento de este hecho en los comienzos, ni los datos proporcionados por las cámaras de smog ni los datos atmosféricos existentes permiten, identificar totalmente los mecanismos físicos y químicos que rigen la formación de los aerosoles en la atmósfera.

Historicamente, la investigación sobre los aerosoles se ha centrado

principalmente sobre la física de los aerosoles, es decir, los mecanismos de crecimiento, su difusión y su distribución de tamaños.

Incluso en estos momentos, la información disponible sobre los procesos químicos que ocurren dentro de las partículas en suspensión en la atmósfera es muy escasa.

Los principales problemas que se plantean en el estudio de los aerosoles en atmósferas urbanas consiste en identificar los mecanismos de formación y predecir la composición química y la velocidad de crecimiento de los aerosoles. En cuanto a los mecanismos de formación, los aerosoles pueden clasificarse en :

- a) aerosoles primarios (introducidos en la atmósfera bajo la forma de partículas, tales como el polvo o el humo), y
- b) aerosoles secundarios (producidos en la atmósfera por condensación y reacción química, tales como los núcleos de Aitken).

Tanto los mecanismos químicos como los físicos desempeñan importantes papeles en la formación y en el crecimiento de los aerosoles. Las reacciones químicas proporcionan especies que pueden transformarse de la fase gaseosa a la forma de partículas (líquidas o sólidas), pudiendo tener lugar en las propias partículas. Los procesos físicos, tales como la formación de núcleos, la condensación, la absorción y la coagulación son los principales factores determinantes de las propiedades físicas, es decir, la concentración numérica, la distribución de tamaños, las propiedades ópticas, las propiedades de sedimentación, etc., de los aerosoles formados.

Desde el punto de vista de la lucha contra la contaminación atmosférica

rica, el objetivo de las medidas efectuadas en los aerosoles es relacionar las emisiones de gases y de partículas con los aerosoles urbanos, responsables del deterioro de la visibilidad y de los posibles efectos sobre la salud. Por consiguiente, la meta consiste en poder determinar lo más detalladamente posible, el origen, la concentración atmosférica y el destino de las partículas atmosféricas. Para alcanzar este objetivo, es necesario conocer, entre otras cosas, los elementos siguientes :

- a) Las fuentes de aerosoles : emisiones de los automóviles e industrias, producción natural de aerosoles, etc.
- b) La velocidad de los procesos físicos y químicos : reacciones gas-gas, reacciones gas-partículas, formación de núcleos, condensación, coagulación, crecimiento por absorción, adsorción , etc.
- c) Los mecanismos de eliminación : sedimentación arrastre por lluvia etc.

* Fuentes de Aerosoles.

Las fuentes de contaminación atmosférica de determinados tipos, bien naturales o artificiales, emiten una serie característica de elementos químicos en proporciones más ó menos fijas. Conociendo las fuentes existentes en una región contaminada, el método de equilibrio de los elementos químicos permite el cálculo de tales elementos en un punto determinado.

Varias docenas de elementos químicos han sido identificados en la atmósfera. Muchos de estos elementos, tales como el sodio, el

cloro, el silicio y el aluminio están asociadas con el ambiente natural, mientras que según K. M. Barfoot y col. (1984) ciertas especies pueden ser atribuidas a determinadas fuentes artificiales. Entre estas especies figuran :

- Plomo : gas de escape de los automóviles;
- Vanadio : ceniza volante del fuel-oil;
- Níquel : ceniza volante del fuel-oil;
- Zinc : polvo de neumáticos;
- Bario : gas de escape de los motores diesel.

En resumen, el desarrollo de un inventario de fuentes de aerosoles requiere en primer lugar el análisis de los datos disponibles sobre el control de partículas con el objeto de poder determinar la contribución relativa de los diversos tipos de fuentes (naturales y artificiales) al aerosol atmosférico. A continuación, deberá establecerse un inventario metodico de las emisiones, basado en las principales fuentes artificiales. El intervalo de emisiones deberá especificar, si es posible, el intervalo de tamaños y la composición química del efluente.

★ Procesos Dinámicos con Efecto Sobre los Aerosoles.

En su punto de origen, los aerosoles poseen distribuciones de tamaños y de composición química diferentes en función del proceso de formación. Una vez presentes en la atmósfera, la distribución de tamaños de las partículas y su composición química se modifica a causa de diversos procesos dinámicos. Entre los procesos que pueden cambiar el número de partículas dentro de un intervalo de tamaños determinado figuran los siguientes :

1. Producción de partículas, homogénea o heterogénea, por formación de núcleos o por dispersión de partículas pequeñas.
2. Aumento de tamaño de las partículas por reacciones en fase gaseosa homogéneas y absorción subsiguiente de los productos de reacción en las partículas.
3. Aumento del tamaño de las partículas por reacciones gaseosas heterogéneas en la superficie de las partículas.
4. Coagulación browniana.
5. Coagulación turbulenta.
6. Arrastre de partículas pequeñas por partículas mayores durante su descenso.
7. Sedimentación por gravedad.
8. Choque contra obstáculos en la superficie de la tierra.
9. Arrastre por lluvia.

La presencia de los contaminantes gaseosos solo influye en los procesos 1, 2 y 3. La velocidad a que los procesos 4 y 5 tienen lugar depende de la concentración numérica de las partículas y no altera la masa total del aerosol presente. El proceso 6 puede generalmente ignorarse, mientras que los procesos 7 y 9 provocan la disminución general de la masa del aerosol, principalmente por eliminación de las partículas grandes.

A continuación vamos a concentrar nuestra atención sobre los procesos más importantes en relación con los aerosoles, es decir:

- a) La formación homogénea de núcleos y :
- b) La formación heterogénea de núcleos.

a) Formación homogénea de núcleos.

Cuando el nivel de sobresaturación de un vapor en un gas alcanza un cierto valor (en ausencia de partículas extrañas), las agrupaciones diminutas de vapor condensado crecerán con el tiempo en lugar de evaporarse de nuevo. En esto consiste la formación homogénea de núcleos.

b) Formación heterogénea de núcleos.

En cualquier caso, a excepción de experimentos de laboratorio cuidadosamente controlados, tanto las partículas extrañas en el gas como en los grupos de moléculas actúan de centros de condensación. En presencia de centros de condensación extraños, la formación estable de grupos moleculares tienen lugar a niveles de sobresaturación mucho menores que en la ausencia de partículas extrañas.

Por ejemplo, la formación de núcleos responsables de la formación de nubes de gotitas de agua se produce a niveles de sobresaturación que raramente sobrepasan algunos tantos por ciento. El análisis de la condensación de vapor sobre un material extraño es mucho más complejo que el de la formación homogénea de núcleos. Entre los factores más importantes figuran :

- a) la clase de partícula
- b) su forma, y
- c) sus propiedades químicas, es decir, los mismos facto-

res implicado en su estudio detallado de la química de superficies.

* Dinámica de los Aerosoles.

El caso más complejo de formación y crecimiento de los aerosoles es el que tiene lugar en presencia de hidrocarburos, óxidos de nitrógeno y dióxido de azufre. Husar y Whitby (1937) propusieron el siguiente mecanismo para la formación de aerosoles fotoquímicos :

La fuerza impulsora de la transformación gas-partícula la proporciona una reacción fotoquímica gaseosa o una cadena de reacciones. La o las reacciones gaseosas proporcionan las especies moleculares (o radicales) que, por colisión recíproca se aglomeran y forman grupos moleculares, es decir, forman núcleos de una manera homogénea. En presencia de partículas de aerosol o iones adecuados, los monómeros de los radicales se depositan con preferencia sobre las superficies existentes y, por consiguiente la formación de núcleos heterogéneos.

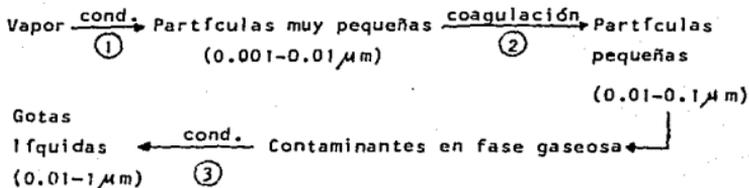
La velocidad de crecimiento de las partículas de reciente formación esta controlada por la velocidad de difusión, es decir, la velocidad de colisión de las especies condensables. La condensación, esto es la designación de un proceso de crecimiento controlado por difusión, el cual es independiente de la naturaleza del proceso readaptación sea físico (regido por la sobresaturación) o química (si las especies condensables reaccionan entre sí después de su colisión).

Si la concentración de las gotitas es suficientemente elevada, pueden afectarse mutuamente por coagulación.

Por consiguiente, se cree que el método de formación de núcleos de aerosoles en la atmósfera, a partir de contaminantes gaseosos, es generalmente heterogéneo. Sin embargo se ha observado que la formación de un aerosol tiene lugar incluso en sistemas de laboratorio, en los que el aire ha sido cuidadosamente filtrado para eliminar todas las partículas.

Se desconoce todavía la importancia relativa que la formación homogénea de núcleos tiene en la atmósfera.

En resumen, las pruebas disponibles parecen indicar que la formación y el crecimiento de los aerosoles en el smog fotoquímico es debida fundamentalmente a la condensación de especies en fase gaseosa (probablemente especies orgánicas con elevado peso molecular) sobre los núcleos existentes, como los aerosoles del plomo procedentes del gas de escape de los automóviles. Los procesos de coagulación pueden ser importantes para las partículas muy pequeñas, sin embargo, en el intervalo de 0.1 a $1 \mu\text{m}$, el mecanismo de crecimiento más importante parece ser la difusión de las especies gaseosas a las partículas, seguida de absorción, tal como se indica a continuación:



CAPITULO IV
REDES DE MONITOREO ATMOSFERICO

4.1 Objetivos de la Red de Monitoreo.

La red de monitoreo es un sistema empleado para obtener información de la calidad del aire en un área determinada ; dicha información - se utiliza como base para cumplir con los siguientes objetivos :

- a) Establecer normas de calidad del aire.
- b) Observar las tendencias de la contaminación en toda la región, incluyendo áreas no urbanas.
- c) Proporcionar datos para la evaluación de los efectos de los contaminantes, la planeación urbana, el desarrollo de estrategias de control y el desarrollo de modelos de difusión.
- d) Activar las estrategias de control para prevenir graves incidentes que puedan afectar la salud de los seres vivos.

4.2 Diseño de una Red de Monitoreo

Tanto la red de monitoreo manual como la red automática de monitoreo atmosférico de la Zona Metropolitana de la Ciudad de México, han sido diseñadas aplicando los criterios desarrollados al respecto - por la EPA (Environmental Protection Agency ; USA) .

En forma general se puede señalar que dichos criterios establecen procedimientos para definir :

- Parámetros por determinar
- Número de estaciones
- Ubicación de las tomas de muestra

- Macroubicación de estaciones
- Microubicación de estaciones

En el primer aspecto los criterios de la EPA señalan como parámetros fundamentales a determinar los siguientes :

- Partículas totales en suspensión
- Oxidos de nitrógeno
- Dióxido de azufre
- Monóxido de carbono
- Ozono
- Dirección y velocidad del viento

Dadas las características específicas de la Zona Metropolitana de la Ciudad de México se decidió incluir la red automática para la determinación de :

- Hidrocarburos reactivos
- Acido sulfhídrico
- Perfil térmico vertical

En la Secretaría de Desarrollo Urbano y Ecología (SEDUE), gracias a la comunicación existente entre los sistemas computarizados y la red automática de monitoreo el trabajo de laboratorio y gabinete se reduce a un mínimo, ya que los resultados de las diversas mediciones son procesados directamente por el sistema de cómputo obteniendo así información rápida y confiable para determinar las tendencias de contaminación en la ZMCH.

* Información Necesaria para el Diseño de la Red

Se deben definir las áreas de más alto nivel de contaminación , así como las variaciones geográficas y temporales en los niveles de contaminación ambiental, en base a estudios preliminares y modelos de difusión, para determinar el número y localización de las estaciones de muestreo.

* Tamaño de la red.

En lo que toca al número de estaciones, los criterios de la EPA toman como variable fundamental el número de habitantes en el área.

Por ejemplo para la red de monitoreo automática, se considero una población de 18 millones.

* Localización de las estaciones.

La localización de las estaciones involucra la distribución de muestreadores de acuerdo con los objetivos de la red y a la selección del sitio particular que sea representativo del área , que sea accesible , que exista espacio y que tenga energía eléctrica disponible.

En la localización de las estaciones se debe considerar el viento, fuentes de contaminantes y las condiciones meteorológicas.

* Frecuencia de Muestreo.

La frecuencia de muestreo para estaciones de muestreo manual y los intervalos de tiempo a promediar en las estaciones de muestreo automático están relacionadas con las normas de calidad -

del aire existentes. Si las normas se fijan en términos del promedio de 24 horas entonces el muestreo se realiza durante 24 horas.

Si las normas se prescriben en términos del promedio anual y máxima concentración diaria se puede muestrear intermitentemente con frecuencias calculadas estadísticamente para los niveles de precisión deseados.

En la tabla 4.1 se muestra la frecuencia de muestreo, el número de estaciones manuales así como el método de medición para cada tipo de contaminante en función de la población de la región.

* Características del Sitio de Muestreo.

El sitio particular para la instalación de una estación de muestreo debe ser representativo de las condiciones del área.

No existe información definitiva sobre como afecta al muestreo la cercanía de edificios, barreras naturales y altura sobre el nivel del piso, sin embargo, se recomienda considerar los siguientes aspectos para la selección del sitio adecuado :

- a) Uniformidad en la altura sobre el nivel de piso en toda la pared.
- b) Evitar restringir las corrientes de aire de cualquier dirección, colocando sondas de entrada por lo menos 3 metros separados de cualquier obstáculo.
- c) El área circunvecina debe estar libre de chimeneas o cualquier otro punto local de emisiones de contaminantes.
- d) Muestrear a una altura de 3 a 6 m para evitar el arrastre

de partículas y la influencia directa del escape de los -
vehículos automotores.

* Obtención Análisis y Procesamiento de Datos.

El éxito de un programa de vigilancia de la calidad del aire de-
pende de la utilidad de los datos que se obtienen y de la dispo-
nibilidad de éstos en forma apropiada; por lo que el diseño de -
la red debe integrarse con un sistema de obtención y análisis -
de datos que sean útiles para lograr los objetivos deseados.

El diseño del procedimiento para el manejo de datos, sea manual,
automático o una mezcla de ambos, dependerá de la disponibilidad
de un sistema de adquisición de datos, el tamaño de la red de -
monitoreo y de los requerimientos de tiempo para conseguir los
datos.

La prevención de eventos graves de la contaminación atmosférica
requiere de la disponibilidad de los datos adecuados en corto -
tiempo, como lo es en el caso de la red de monitoreo automática
de la SEDUE, ya que su procesamiento es inmediato gracias a la
comunicación directa la cual es a través de líneas telefónicas
con su correspondiente línea de respaldo para evitar el proble-
ma de la pérdida de información de esta con la computadora cen-
tral; mientras que para otras actividades, la adquisición de da-
tos puede esperar varias semanas o inclusive meses.

Tabla 4.1 Número recomendado de "redes manuales" de monitoreo para la determinación de la calidad del aire.

Contaminante	Metodo de medición	Frecuencia máx. de muestreo	Población de la región	Número mfn. de sitios de monitoreo
Partículas Suspendidas	Muestreador de alto volumen	Una muestra de 24 hrs cada 6 días.	de 1 a 5 MM mas de 5 MM	7.5 +.25 por c/100 M hab. 12 +.16 por c/100 M hab.
Dioxido de Azufre	Pararosaanilina (por burbujeo del gas)	Una muestra de 24 hrs cada 5 días.	de 1 a 5 MM mas de 5 MM	6 +.15 por c/100 M hab. 11 +.05 por c/100 M hab.

4.3 Redes de Monitoreo Atmosférico en la Zona Metropolitana de la Ciudad de México.

La red de monitoreo atmosférico es un sistema empleado para determinar niveles de calidad del aire en un área determinada y es un auxiliar valioso en el seguimiento de programas de prevención y control de la contaminación ambiental.

La red de monitoreo en la Zona Metropolitana de la Ciudad de México (ZMCM) esta compuesta por estaciones de monitoreo manual y estaciones de monitoreo automático.

Las estaciones de monitoreo manual cuentan con muestreadores de alto volumen para la determinación de partículas suspendidas totales (PST), burbujeadores para el muestreo rutinario de SO_2 y muestreo esporádico de ozono, óxidos de nitrógeno y otros contaminantes.

En las estaciones manuales, la metodología utilizada para la determinación de los niveles de contaminación, es la siguiente :

- a) Partículas suspendidas totales (PST) : utilizando un muestreador de alto volumen, se hace pasar un volumen conocido de aire del ambiente durante 24 horas, por un medio filtrante , determinandose gravimétricamente la masa de las partículas totales.
- b) Metales pesados : utilizando las muestras recogidas por el filtro del muestreador de alto volumen, se analiza su contenido en metales pesados por medio de espectrofotometría de absorción atómica.
- c) Dióxido de azufre (SO_2) : por un periodo de 24 horas se hace

burbujear un volumen conocido del aire del ambiente, en una solución absorbadora de SO_2 ; posteriormente se determina el contenido de éste en la muestra por espectrofotometría, UV -- visible, debido a su reacción con la p-rosa anilina que es la solución absorbadora.

Las estaciones automáticas realizan monitoreos continuos de partículas en suspensión (fracción respirable), SO_2 , CO , O_3 , NO_x , HC (excepto metano) y H_2S , así como sensores meteorológicos de dirección y velocidad del viento, humedad y temperatura. Adicionalmente en dos estaciones se cuenta con radar sónico para determinar la altura de la capa de mezclado.

En el caso de las estaciones automáticas, la metodología utilizada es la siguiente :

- a) Partículas suspendidas fracción respirable : Mediante un sistema de separación instalado en la toma de aire ambiente , se separan las partículas con diámetro equivalente mayor de 0,5 micras, ya que la fracción respiratoria, que es la determinada por el instrumento, es la formada por partículas de diámetro menor a este valor.

Después de la separación, la muestra de partículas es tomada automáticamente en una cinta de papel midiéndose refractométricamente su concentración.

Este proceso se realiza en periodos prefijados, procesándose la información para obtener promedios horarios o diarios.

- b) Dióxido de azufre (SO_2) : la determinación del SO_2 se realiza por el método de fluorescencia pulsante en el cual las -

moléculas de SO_2 presentes en el ambiente son excitadas mediante la luz ultravioleta.

- c) Monóxido de carbono (CO) : el principio utilizado para la determinación del CO es el denominado espectroscopia de filtro de correlación de gas, el cual utiliza la detección de la energía infrarroja absorbida por la muestra de tipo Luft de la espectroscopia infrarroja no dispersiva convencional.
- d) Ozono (O_3) : la determinación de ozono se lleva a cabo por fotometría del UV, midiendo directamente la atenuación de luz UV de longitud de onda 254 nm al pasar a través de la muestra de aire contaminado.
- e) Óxidos de nitrógeno (NO_x) : la determinación de óxidos de nitrógeno se lleva a cabo mediante un sistema quimiluminiscente, en el cual el óxido nítrico (NO) reacciona con ozono generando una emisión de luz proporcional a la concentración de NO ; la transformación previa del NO_2 en NO se logra mediante una reducción con molibdeno.
- f) Ácido sulfhídrico (H_2S) : la determinación del H_2S se realiza en un sistema similar al utilizado para el SO_2 , transformando previamente el H_2S a SO_2 .
- g) Hidrocarburos (HC) : los hidrocarburos son determinados por un sistema de cromatografía utilizando un detector de fotoionización ; este tipo de detector utiliza luz ultravioleta para ionizar los hidrocarburos presentes, con excepción del metano.

Actualmente, la red de monitoreo de la Zona Metropolitana de la Ciudad de México cuenta con 16 estaciones de monitoreo manual y 25 estaciones de monitoreo automático, cubriendo la mayor parte del área metropolitana (ver fig.4.1).

Por otra parte en la fig.4.2 y 4.3 se presenta la evolución histórica de la calidad del aire en lo referente a partículas sólidas totales (PST) y dióxido de azufre (SO_2), para la Zona Metropolitana de la Ciudad de México.

Fig. 4.2 Evolución histórica de la calidad del aire en el Área Metropolitana de la Ciudad de México en lo referente a PST ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

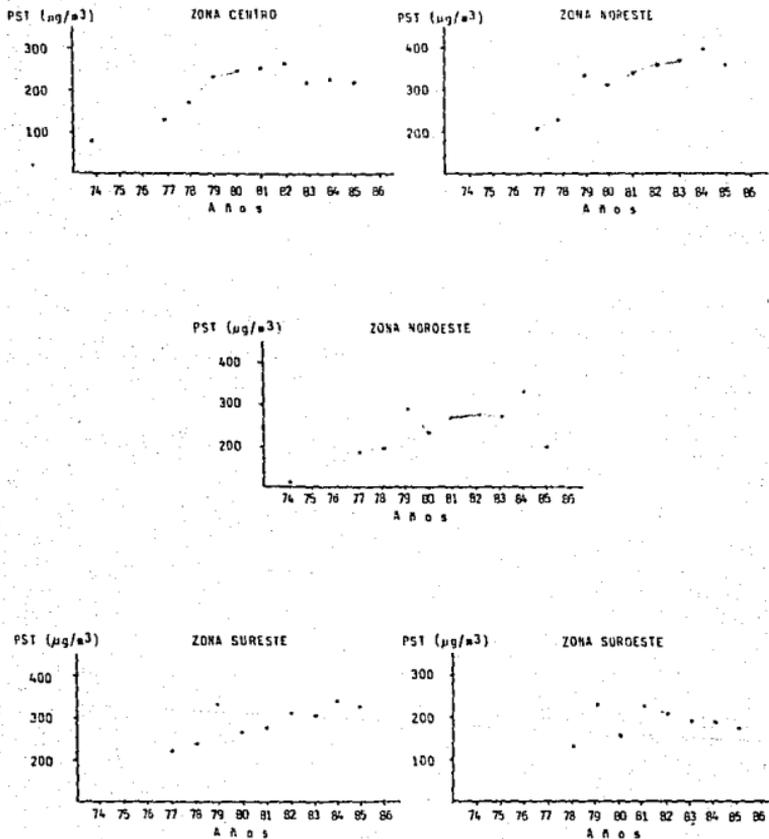
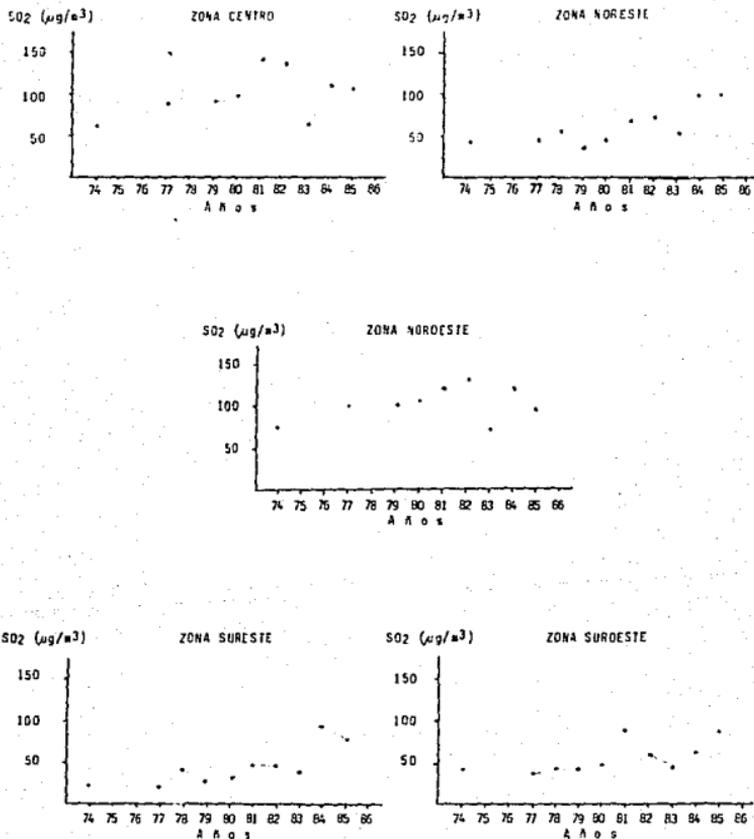


Fig. 4.3 Evolución histórica de la calidad del aire en el Área Metropolitana de la Ciudad de México en lo referente a SO_2 ($\mu g/m^3$)



4.4 Índice Metropolitano de la Calidad del Aire (IMECA).

Para evaluar la calidad del aire se ha diseñado el Índice Metropolitano de la Calidad del Aire (IMECA) el cual expresa en forma accesible a no especialistas, el grado de contaminación de la atmósfera en una escala de 0 a 500, como se señala a continuación :

INDICE	DESCRIPCION
0-50	Situación muy favorable para la realización de todo tipo de actividades físicas.
51-100	Situación favorable para la realización de todo tipo de actividades.
101-200	Aumento de molestias e intolerancia en personas sensibles.
201-300	Aumento de molestias e intolerancia relativa al ejercicio en personas con padecimientos respiratorios y cardiovasculares; aparición de ligeras molestias en la población en general.
301-500	Aparición de diversos síntomas e intolerancia al ejercicio en la población en general.
Mayor a 500	Peligro potencial en toda la población.

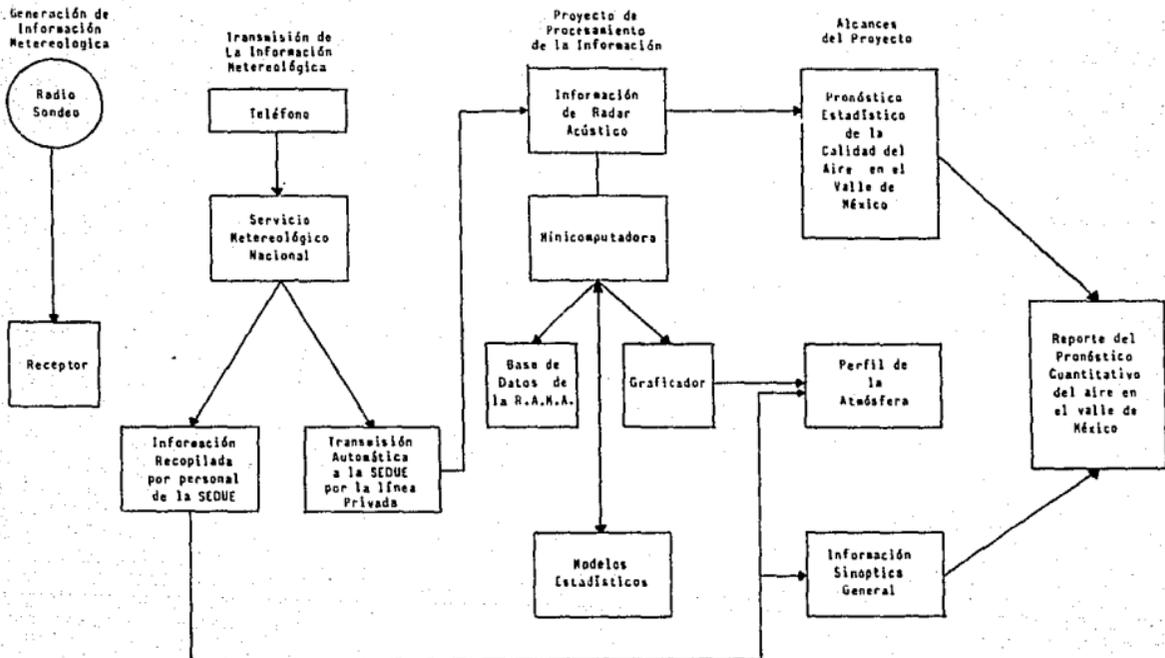
Para obtener dicho índice se calculan seis subíndices relacionados con las concentraciones de cinco contaminantes los cuales son : ozono, bióxido de azufre, bióxido de nitrógeno, partículas suspendidas totales y monóxido de carbono. El sexto índice es el producto sinérgico (esto es el resultado de la combinación de dos elementos o -

acciones que si fueran totalmente independientes uno de otro causarían un efecto menor, pero que al presentarse simultáneamente causan un impacto mayor que su suma) Dióxido de azufre y partículas suspendidas totales.

De estos seis subíndices se selecciona el que presente un valor máximo en el IMECA, con el cual se define la calidad del aire y el contaminante principal para cada una de las cinco zonas de la ZMCM.

En la fig.4.4 se muestra el proceso de obtención, procesamiento de la información y pronóstico de la calidad del aire para la ZMCM.

**PROCESO DE
"OBTENCION Y PRONOSTICO DE LA CALIDAD DEL AIRE"
EN LA ZONA METROPOLITANA DE LA CIUDAD DE MEXICO**



CAPITULO V
NORMAS DE CALIDAD DEL AIRE

5.1 Antecedente.

Los primeros antecedentes Jurfdicos en materia de prevención y control de la contaminación atmosférica los encontramos en el "Reglamento para los Establecimientos Industriales o Comerciales Molestos, Insalubres o Peligrosos" promulgado por el General Lazaro Cardenas, mismo que entró en vigor en noviembre de 1940.

En este reglamento se definían una serie de establecimientos molestos, insalubres y peligrosos que, en el caso específico de la contaminación atmosférica cubrían, en forma muy general, a los diversos procesos contaminantes; así, se definían como establecimientos molestos -- por polvos, chispas o humos a aquellos "cuyas emanaciones penetren a las habitaciones vecinas o ensucian sus muros o techos".

En el rubro de establecimientos insalubres se ordenaba (art. 22) que "cuando las sustancias desprendidas en forma de polvos, gases, etc., puedan dañar la salud de sus habitantes, será requisito indispensable tratar en forma adecuada dichas sustancias antes de lanzarlas al exterior.

Por su parte en el capítulo referente a los establecimientos peligrosos se fijaban los lineamientos para las industrias que menajaban productos explosivos, inflamables o tóxicos.

Al iniciarse la década de los '70 el Gobierno Federal, preocupado -- por la problemática ambiental, inició una serie de estudios tendien--

tes a la elaboración de una reglamentación para controlar y prevenir la contaminación ambiental.

5.2 Legislación Mexicana en Materia de la Contaminación Ambiental.

* Legislación General.

Ante el ambiente lesivo y difícil en algunas regiones, el Gobierno de la República con apoyo en las atribuciones legales que -- que otorga la Constitución Política de los Estados Unidos Mexicanos, párrafo tercero del Art. 73 Constitucional en relación -- con la fracción XVI de este ordenamiento, actúa y protege al medio ambiente, tan amplio, y tan finito que requiere atención permanente, conocimientos y acciones constantes de la población con capacidad para hacerlo en el tiempo en el que se desenvuelve.

El constituyente del 72, con visión, criterio y experiencia, así -- como información de otros países, incorporo en nuestra Carta Magna, el párrafo tercero del Art. 27 cuyo texto establece " el derecho de la Nación para regular en beneficio social el aprovechamiento de los elementos naturales, cuidar su conservación, y -- lograr el desarrollo equilibrado del país y el mejoramiento de las condiciones de vida de la población rural y urbana ".

Este párrafo universaliza en forma concisa la política ambiental lista a seguir, respecto del uso y disfrute de los recursos naturales en forma racional, sin olvidar el desarrollo, crecimiento y la calidad de vida a que tiene derecho el ser humano.

* Disposiciones Sanitario - Ambientales.

El Gobierno Federal, preocupado e interesado en proteger el medio ambiente y adelantándose a la reunión de Estocolmo de junio de 1972, promueve ante el Congreso de la Unión la expedición de la "Ley Federal para Prevenir y Controlar la Contaminación Ambiental", promulgada el 23 de marzo de 1971. Esto significa un avance de la reglamentación jurídica para preservar de la degradación o destrucción de los recursos como aire, agua y suelos deteriorados por descuido, abuso o ignorancia de las actividades humanas y que, desde luego, repercuten negativamente en la economía y la condición social de la población que con sus hábitos de conducta o comportamiento irracional, con frecuencia daña, agota y extingue vastos recursos naturales cada vez más necesarios para una población creciente.

El 13 de marzo de 1973 se publica en el Diario Oficial un nuevo "Código Sanitario" en el que se incluyen preceptos para proteger la atmósfera, agua, suelo, mar territorial, medio urbano, céntricos de trabajo, regulación de radiaciones ionizantes, electromagnéticas y substancia radioactivas, así como el control de substancias químicas tóxicas y peligrosas, y otras actividades relacionadas con el medio ambiente.

En la esfera administrativa el Ejecutivo Federal, a fin de darle vigencia y efectividad a tales ordenamientos expide el Reglamento para la Prevención y Control de la Contaminación Atmosférica Originada por Humos y Polvos; La Ley Federal de Protección al Ambiente, etc.

* Ley de Obras Públicas (Diario Oficial del 30 de dic. de 1980).

Este ordenamiento es muy importante para la protección del ambiente, al disponer en su articulado la obligación para las dependencias federales y paraestatales que frente a cualquier proyecto de obras que pueda deteriorar o afectar el medio ambiente, están obligadas a prevenir y tomar las acciones o medidas adecuadas para minimizar y, en todo caso, restaurar las áreas dañadas con los trabajos u obras.

Asimismo, el Reglamento de la Ley de competencia a la Secretaría de Salubridad y Asistencia para aplicar y vigilar a las ejecutoras responsables de los proyectos, a fin de que se cumplan con las medidas técnicas que se especifiquen en los proyectos, o las modificaciones que se recomienden, para no dañar los recursos naturales ó exponer a la salud ó seguridad de la población, sean trabajadores o asentamientos humanos. Máxime que las obras públicas son las de mayor peligro, por la magnitud costo y material, así como por el relativo cuidado o control del personal encargado en las obras para proteger el medio ambiente.

* Código Sanitario de los Estados Unidos Mexicanos (Diario Oficial del 13 de marzo de 1973).

El Código Sanitario en rigor es el séptimo ordenamiento en esta materia, pues el primero data de 1893, y de acuerdo con las necesidades y circunstancias del país, a los tiempos, avances y crecimientos de la población, se ha modificado y mejorado para tratar de atender sanitariamente al mayor número de personas, en los as

pectos preventivos y curativos, así como mejorar las condiciones ambientales en que nace y se desenvuelve la población.

Cabe resaltar que el título tercero trata del saneamiento del ambiente y el Art. 44 establece que la Secretaría de Salubridad y Asistencia (SSA) realiza actividades de mejoramiento, conservación y restauración del medio ambiente tendiente a preservar la salud, así como la prevención y control de aquellas condiciones del ambiente que perjudican a la salud humana.

* Ley Federal de Protección al Ambiente (diario Oficial del 11 de enero de 1982 ; Reforma Diario Oficial del 27 de enero de 1984).

Esta ley es congruente con los objetivos de la Reforma Administrativa y con los lineamientos de la ley Organica de la Administración Pública Federal. Dentro de las disposiciones generales - figura una terminología mas amplia y actualizada (D.O. del 27 de enero de 1984); se precisa la competencia de la SSA (D.O. del 11 de enero de 1982) y de la SEDUE (D.O. del 27 de enero de 1984) en cuanto a la aplicación de la ley y la coordinación de otras dependencias federales con las correspondientes Secretarías, de acuerdo con sus atribuciones, así como el auxilio en caso necesario, de los Gobiernos de los Estados y de los Ayuntamientos Municipales para el cumplimiento y aplicación de la propia ley.

Cabe resaltar las medidas que establece la ley para restringir o suspender la instalación o funcionamiento de industrias, comercios, servicios, desarrollos urbanos o cualquiera otra actividad que pueda causar o aumentar la degradación ambiental y dañar -

los procesos ecológicos.

En cuanto a las sanciones de carácter administrativo, se establecen que van de 5 a 10 mil días de salario mínimo general para el D.F., por violación a la propia ley; se establece arresto hasta por 36 horas por resistencia a su cumplimiento, así como también se impone la fuerza pública y a las autoridades competentes la obligación de auxiliar para el debido cumplimiento de la ley.

Asimismo son importantes para la efectividad de la ley las medidas de seguridad como cláusulas de establecimientos contaminantes, el decomiso, la detención, o destrucción de sustancias y productos contaminados. Por último se consignan los delitos en materia ambiental.

Consideremos que como complemento de la nueva ley se realizaron modificaciones a la misma (Diario Oficial del 27 de enero de 1984) ya que se adicionaron y derogaron algunos artículos de dicha ley (tales como los Art. 7, 8, 10, 11, etc. entre otros), los cuales surgieron de la necesidad de expedir los reglamentos correspondientes que permitan resolver acertadamente los problemas a que nos enfrentamos diaria y permanentemente en cuestiones ambientales.

Complementan la legislación las siguientes disposiciones reglamentarias:

-Reglamento Para la Prevención y Control de la Contaminación Atmosférica Originada por Humos y Polvos. - Diario Oficial del 17 de septiembre de 1971.

-Decreto que Fija los Limites Permisibles de Emisiones de los Gases de Escape de los Vehiculos Automotores Nuevos , que Usan Gasolina como Combustibles .- Diario Oficial del 29 de octubre de 1976.

5.3 Normas de Calidad de Aire.

El Gobierno Mexicano promulgó en noviembre de 1982 un decreto relativo a los criterios para normar la calidad del aire incluyendo en los contaminates atmosféricos de mayor importancia : partículas suspendidas totales (PST), ozono (O_3), monóxido de carbono (CO), bióxido de nitrógeno (NO_2) y bióxido de azufre (SO_2).

El establecimiento de estas normas apoya y fundamenta la política actual que el gobierno ejerce a lo relativo al control de las emisiones de contaminantes, dado que representan la meta de calidad del aire.

Las normas Mexicanas se establecieron dentro de los rangos aceptados internacionalmente, tanto en países altamente industrializados como en vías de desarrollo.

Antes de definir las normas de calidad del aire para los cinco contaminantes referidos anteriormente, pasaremos a definir los siguientes terminos :

- Normas de Calidad del Aire.- son las concentraciones que se pretenden alcanzar en el futuro inmediato de tal manera que sea posible lograr la meta de calidad del aire dentro de un intervalo de tiempo razonable. Están basadas no únicamente en los criterios de calidad del aire, sino tambien en consideraciones

economicas, sociales, técnicas y políticas.

- Metas de Calidad del Aire .- representan los niveles de contaminación máximos que pueden estar presentes en la atmósfera sin causar efectos adversos.
- Criterios de la Calidad del Aire .- es el análisis de las relaciones entre las concentraciones del aire ambiente y los efectos adversos que éstas causan en la salud del hombre, los animales, las plantas, los materiales y las propiedades físicas de la atmósfera.
- Normas de emisión .- constituyen los estándares que limitan , la cantidad de material contaminante que puede emitir, el proceso, el tipo de combustible, el diseño del equipo, las características de la chimenea y/o las zonas donde se puede ubicar - las fuentes emisoras, con objeto de lograr la norma de calidad - del aire.

A continuación se describen las normas de calidad del aire para los cinco contaminantes atmosféricos más importantes.

Partículas Suspendidas Totales.

Dadas las características de ubicación geográfica de la Ciudad de México, la presencia de diferentes fuentes de origen natural (como se trata en el capítulo dos), en ciertas épocas del año, se rebasa frecuentemente la norma establecida para PST, de $275 \mu\text{g}/\text{m}^3$ para 24 horas estandarizadas a 25°C y a una atmósfera de presión. Dadas las características del tamaño y la composición de estas, sería recomendable estudiar la posibilidad de definir una norma relativa a la

fracción inhalable de las partículas.

Bióxido de Azufre.

Con respecto a la norma de bióxido de azufre esta esta establecida en $340 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (0.13 ppm) por hora a condiciones estandar, por lo general no se alcanza, sin embargo se ha observado que durante el periodo de gran estabilidad atmosférica existe una formación importante de aerosoles, principalmente sulfatos y nitratos cuyos efectos no -- han sido debidamente definidos.

Ozono.

El ozono ha sido considerado como uno de los contaminantes mas reactivos y peligrosos por su persistencia en la atmósfera urbana así -- como por el incremento del mismo desde hace algun tiempo.

La norma mexicana para este contaminante esta establecida en $216 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (0.11 ppm) por hora.

El control del ozono representa un gran problema, por la diversidad de factores que intervienen en su formación, y el costo socio-económico que implica su control.

Monóxido de Carbono.

Sin duda es uno de los contaminantes mas abundantes en la atmosfera urbana, no solo como producto de las fuentes móviles o estacionarias sino tambien por la exposición intramuros, proveniente en su mayoría del humo del cigarro.

En este caso la norma esta establecida en $14\ 872 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (13 ppm) por -- hora a condiciones estandar.

Dióxido de Nitrógeno.

La norma para el dióxido de nitrógeno está establecida de $395 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (0.21 ppm) para proteger la salud de la población, además de representar un parámetro importante en la determinación del smog fotoquímico.

Por otra parte en el caso de los hidrocarburos el problema radica en definir que especies comprenden a los hidrocarburos reactivos ya que algunos de estos pueden ser mutagénicos, teratogénicos y carcinogénicos, sin contar los problemas de análisis y muestreo de los mismos, es por esta razón que la SEDUE no proporciona información acerca de estas especies al igual que lo hace con los metales pesados.

CAPITULO VI

EQUIPOS Y DISPOSITIVOS ANTICONTAMINANTES

6.1 Introducción.

El diseño de aparatos utilizados para eliminar las partículas de un gas se basa generalmente en el aprovechamiento de ciertas propiedades físicas, químicas o eléctricas de las partículas.

La selección definitiva de un aparato para la purificación de un gas habrá de tener en cuenta el rendimiento requerido, el tipo de gas efluente que contiene las partículas, las características de las partículas y los factores de funcionamiento, construcción y economía del aparato en cuestión.

Uno de los factores más importantes cuando se trata de elegir una técnica de eliminación es la distribución de tamaños de las partículas presentes en el flujo de gas. La fig. 6.1 resume los intervalos de tamaños de las partículas emitidas por las fuentes estacionarias.

La eliminación de partículas de un gas depende de un cierto número de mecanismos, tales como la difusión (tanto molecular como turbulenta), el desplazamiento bajo la influencia de fuerzas eléctricas, centrífugas, gravitatorias, la interceptación y el impacto inercial.

El diseño de los aparatos de eliminación de las partículas se basa fundamentalmente en el principio de hacer que la corriente gaseosa, en la que se encuentran las partículas, pase a través de una región en donde las partículas se ven sometidas a la acción de fuerzas externas o chocan contra ciertos obstáculos, lo que hace que se separe de la corriente gaseosa.

6.2 Cámaras de Sedimentación.

La sedimentación por gravedad es el método más ovio de separar las partículas contenidas en un gas. En principio, una cámara de sedimentación consiste simplemente en un gran recipiente a través del cual - pasa la corriente de gas efluente y en cuyo fondo, las partículas en suspensión en el gas se depositan por gravedad. La velocidad del gas en una cámara de sedimentación debe mantenerse lo suficientemente - baja como para que las partículas que sedimentan no vuelvan a ser - arrastradas. La velocidad del gas se reduce generalmente ensanchando la sección de los conductos por medio de una cámara lo suficiente-- mente grande como para producir velocidades bastante bajas.

Aunque en principio las cámaras de sedimentación podrían utilizarse para eliminar hasta las partículas más pequeñas, las limitaciones -- prácticas de la longitud de estas cámaras restringen su aplicación a la eliminación de las partículas con un diámetro superior a 50 μ m. Por consiguiente, las cámaras de sedimentación se utilizan general-- mente como purificadores previos destinados a la eliminación de par-- tículas grandes y las que pueden ser abrasivas, antes de que la corriente del gas pase por otros aparatos colectores. La fig. 6.1 muestra una cámara de sedimentación típica.

Una variación del sedimentador por gravedad, es la cámara de sedimentación con bafles, mostrada en la fig. 6.2. Para ciertos tipos de polvo, particularmente los que son higroscópicos o pegajosos, este diseño no es adecuado, dado que constantemente se está aumentando la calda de presión y el mantenimiento se vuelve más sofisticado.

Para polvos secos y con alta concentración, estos pueden ser de gran

utilidad. La eficiencia es totalmente dependiente del grado de impac
 tación que ocurre, en dicha eficiencia intervienen cuatro variables
 que son : el número de bafles, la longitud de los bafles, el espacio
 y la configuración de los bafles.

fig. 6.1 Cámara de sedimentación
 por gravedad.

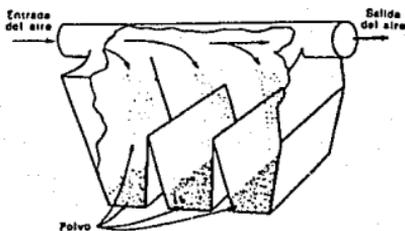
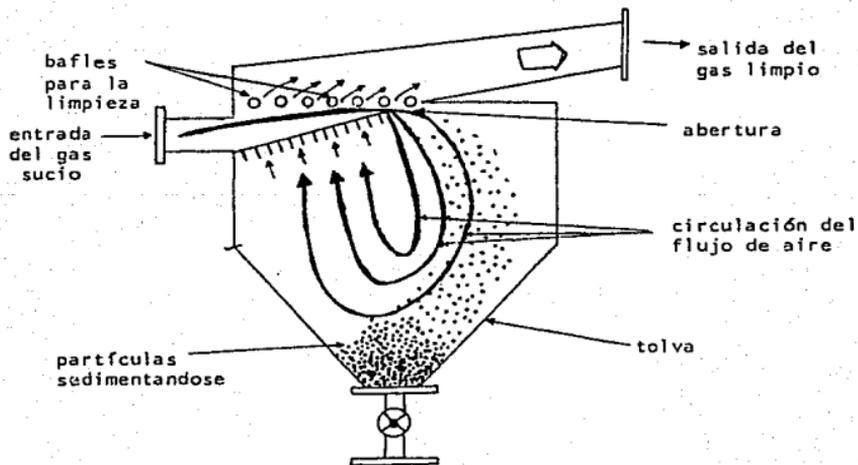


fig. 6.2 Cámara de sedimentación
 con bafles.



6.3 Ciclones.

Los ciclones es el nombre genérico de los sistemas de colección don de las partículas son reunidas de corrientes gaseosas por fuerzas - centrifugas.

La fuerza centrifuga es una fuerza mucho mayor que la fuerza de gravedad ,por eso los ciclones son mas efectivos en la recolección de las partículas mucho más pequeñas que las camaras de sedimentación, por lo tanto la caída de presión y la potencia requerida son mayores.

Existe una gran variedad de diseños de ciclones, según la manera de impartir el movimiento giratorio a la corriente de gas. Los ciclones se dividen en los siguientes grupos :

- a) Ciclones de corriente inversa (entrada tangencial y entrada axial), y
- b) Ciclones de corriente directa.

a) Ciclones de corriente inversa.

El gas sucio entra por la parte superior del ciclón, adquiriendo un movimiento giratorio como consecuencia de su entrada tangencial. Las partículas son proyectadas hacia la pared por fuerza centrifuga, cayendo a continuación a lo largo de ésta bajo el efecto de la gravedad. En la parte inferior del ciclón, la corriente de gas se invierte, formando un núcleo interior que abandona el aparato en su parte superior.

La fig. 6.3 muestra un ciclón convencional de corriente inversa con entrada tangencial.

En un ciclón de corriente inversa con entrada axial, el gas se introduce por el eje del ciclón adquiriendo un movimiento centrifugo por medio de unas paletas permanentes situadas en la parte superior.

b) Ciclones de corriente directa.

En los ciclones de corriente directa, el remolino del aire interior se evacua por el fondo del aparato (en vez de invertir su dirección) adquiriendo un movimiento centrifugo inicial por medio de unas paletas situadas en la parte superior. Este tipo de ciclón se utiliza frecuentemente como tratamiento previo para eliminar la ceniza volante y las partículas grandes. Las principales ventajas de este tipo de aparato son una pérdida de presión pequeña y un caudal grande.

El rendimiento de eliminación conseguido por un ciclón aumenta con:

- el tamaño de la partícula,
- la densidad de la partícula,
- la velocidad del gas de entrada, y
- la longitud del cuerpo del ciclón.

Por otro lado, el rendimiento de un ciclón disminuye con:

- la viscosidad del gas,
- el diametro del ciclón (cuando este es grande),
- el diametro del conducto de salida del gas, y
- la superficie de entrada del gas.

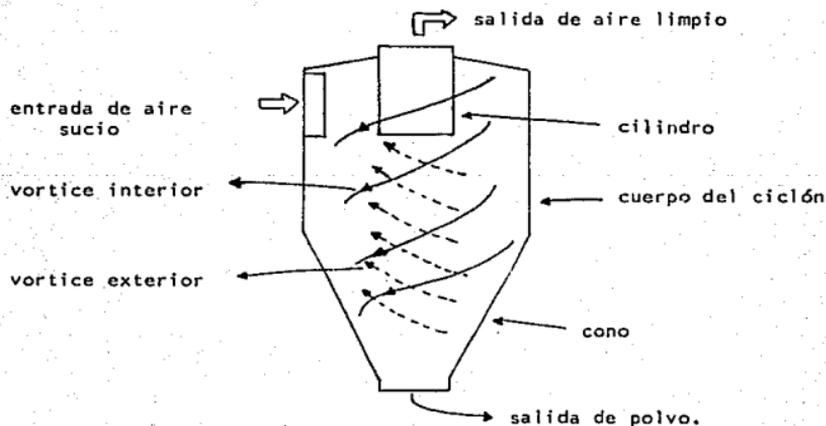
Para unas proporciones geométricas fijas, el rendimiento de un ciclón determinado aumenta a medida que disminuye el diametro (por lo que a este tipo de equipos se les llama ciclones de alta eficiencia, los cuales son capaces de alcanzar eficiencias del 90% pero su

costo es alto y operan a caídas de presión de 3 a 5 pulgadas de agua ; tambien son susceptibles a taparse y erosionarse) y dicha eficiencia disminuira a medida que aumente su diametro,(por lo que estos ultimos recibirán el nombre de ciclones de baja eficiencia , los cuales tienen un costo inicial bajo y operan con caídas de presión de 1 a 3 pulgadas de agua).

El diseño de un ciclón separador de partculas representa un compromiso entre su rendimiento, su pérdida de presión y su tamaño. Un mayor rendimiento requiere una mayor pérdida de presión (es decir, mayor velocidad de entrada de los gases) y un mayor tamaño (es decir, mayor longitud del cuerpo del ciclón).

Por lo general los ciclones son equipos de control inefectivos para partculas con diámetro menor que $5 \mu\text{m}$.

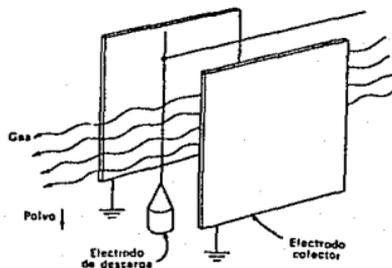
fig. 6.3 Principio de funcionamiento del ciclón de corriente inversa.



6.4 Precipitadores Electrostáticos.

En este tipo de equipos el gas pasa horizontalmente entre una serie de hileras paralelas de placas de electrodos. Situados entre la línea central entre cada juego de placas se encuentran una serie de cables de alta tensión, eléctricamente aislados. La fig. 6.4 muestra un esquema típico de un juego de placas y un cable.

fig. 6.4 Principio de funcionamiento del precipitador electrostático.



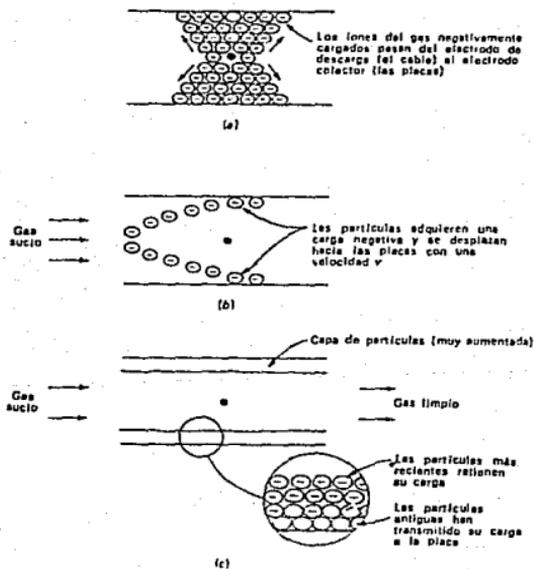
La existencia de una diferencia de potencial suficiente entre los dos electrodos, el electrodo de descarga (el cable) y el electrodo colector (las placas), hará que se produzca un desplazamiento en los iones de gas cargados negativamente hacia las placas cargadas positivamente. Esta corriente de iones se llama "viento eléctrico".

Los precipitadores electrostáticos funcionan a un potencial de entre 40 000 y 50 000 voltios.

A esta diferencia de potencial, los electrones abandonan los cables, provocando la formación de una descarga visible de color azul.

A continuación los iones cargados negativamente se desplazan hacia las placas colectoras, tal como se ilustra en la fig. 6.5a .

fig. 6.5 Procesos que comprenden la precipitación electrostática continua : a) formación de iones del gas, b) carga y desplazamiento de las partículas hacia las placas colectoras, c) formación de una capa de partículas sobre las placas.



A medida que los iones se desplazan desde el electrodo de descarga hasta el electrodo colector, chocan con las partículas, cargandolas -

negativamente. Debido a que los iones de las moléculas de gas son de varios órdenes de magnitud más pequeños que las partículas más pequeñas, y debido a su gran número, prácticamente todas las partículas que pasan entre las placas quedan cargadas.

A continuación, las partículas negativamente cargadas se desplazan hacia las placas colectoras conectadas a tierra, a las que quedan adheridas por atracción electrostática. La fig. 6.5b ilustra el proceso. Una vez en las placas colectoras, las partículas forman una capa cuyo espesor aumenta a medida que el proceso continúa. Al mismo tiempo la carga negativa pasa lentamente de las partículas a la placa.

A medida que el espesor de la capa aumenta la carga de las partículas más recientemente acumuladas debe pasar a través de la capa de partículas acumuladas previamente. La resistencia de la placa de polvo se llama "resistividad del polvo". A medida que el espesor de la capa aumenta, las partículas más próximas a las placas transmiten la mayoría de su carga a éstas. Como consecuencia de esto, la atracción entre la placa y estas partículas disminuye. Sin embargo, las partículas recién depositadas sobre la parte exterior de la capa conservan todavía toda su carga. Debido a la presencia de esta capa aislante de partículas, las nuevas partículas no pierden inmediatamente su carga y, por todo, sirven para mantener la capa entera en contacto con la placa. Por último, la capa se retira golpeándola de tal forma que se rompa y caiga en una tolva.

Tiene gran interés el poder determinar el rendimiento de eliminación de un determinado precipitador en función de su geometría de diseño, del caudal de gas, del tamaño de las partículas y de las pro-

propiedades del gas.

El proceso de eliminación de partículas en un precipitador electrostático se basa en el desplazamiento de partículas en una dirección perpendicular a la velocidad media. Tres mecanismos contribuyen a la transferencia global de masa: a) la conversión electrostática (proceso que acabamos de describir), b) la difusión turbulenta, y c) el movimiento inercial.

Si la corriente de gas en el precipitador fuera laminar, el movimiento de las partículas sería únicamente el resultado de la convección electrostática. Sin embargo, el régimen de corriente en los precipitadores comerciales es turbulento. Por consiguiente, la predicción del desplazamiento de las partículas requiere un estudio en el que, junto con las fuerzas de carácter electrostático e inercial, se tenga en cuenta el carácter turbulento del régimen de corriente.

Como sabemos la descripción del comportamiento de las partículas en un régimen turbulento, incluso cuando no existen fuerzas eléctricas, es extremadamente difícil. Por consiguiente no existe actualmente una teoría general y rigurosamente para el diseño de precipitadores electrostáticos con régimen de corriente turbulento.

6.5 Colectores de Polvos del Tipo de Bolsas.

El principio de trabajo de este tipo de colector consiste en hacer pasar cierto volumen de aire a baja velocidad a través de una tela de fibra natural ó sintética, que constituye el medio filtrante.

El gas que fluye por los poros de la tela formando en su superficie una fina capa de polvo que aumenta la eficiencia de filtración y --

también la resistencia al paso del aire, por lo cual tiene que ser -
limpiada periódicamente.

Los colectores de bolsas están divididos en cuanto a su trabajo, en
automáticos si éste es continuo, o intermitente si no lo es.

La limpieza de la tela de las bolsas se puede hacer por medio de me-
canismos vibratorios, aire reverse tomado del exterior, con aire com-
primido reverse, por movimiento oscilatorio ó por medio de sonido de
baja frecuencia.

A continuación se describen los distintos tipos de colectores de --
polvo, utilizados mas comunmente en la industria.

- Colector de polvos del tipo sacudido mecánico : Este colector uti-
liza telas tejidas como medio filtrante. El ciclo de filtrado es co-
mo sigue: el aire o gas con polvo que entra al colector se encuentra
primero con una placa de choque; debido al rapido cambio de veloci-
dad y dirección del flujo de gas, las partículas más grandes caen -
dentro de la tolva (fig. 6.6). El polvo mas fino y la corriente via-
jan hacia la parte superior del colector, acumulándose dentro de las
bolsas filtrantes, pasando a través de ellas la corriente de gas al
lado limpio del cuerpo siendo descargado posteriormente al exterior.

El ciclo de limpieza opera de la siguiente forma: a medida que el -
polvo se deposita en la superficie interior de las bolsas, la resis-
tencia al flujo aumenta. Periódicamente el flujo de aire a cada com-
partimiento debe de ser detenido con compuertas adecuadas, procedien-
do en ese momento al sacudido, vibración ó flujo reversible de aire
para limpiar ese compartimiento. Se debe considerar el tiempo sufi-
ciente para que permita que el polvo caiga y se deposite en las tol-

vas evitando el regreso del mismo a las bolsas.

Como el periodo de tiempo de limpieza de cada compartimiento es relativamente largo, un buen porcentaje del área total de filtrado no se encuentra disponible durante la operación de filtrado (10 a 33%). Por lo tanto, la selección del colector deberá ser basada en el área de filtrado neta requerida para cada operación específica.

- Colector de polvo con flujo reversible (utilizando aire de baja presión) : En este ciclo el aire con polvo se introduce al colector y viaja hacia las mangas filtrantes. El polvo se deposita en las bolsas pasando la corriente de gas a través de ellas. El gas viaja a través de las bolsas, entra a la cámara de aire limpio y pasa hacia las compuertas de descarga. El ciclo de limpieza reversible se basa en un programador de tiempo que controla la operación de las válvulas de compuerta que aíslan cada sección. Durante el ciclo de limpieza, la compuerta de descarga se cierra y la compuerta de inyección de aire se abre permitiendo la entrada de aire de baja presión a la cámara aislada del plenum, desciende a través del interior de las bolsas filtrantes invirtiendo el flujo de gas y desprendiendo el polvo depositado en la superficie exterior de la bolsa. El tiempo total de limpieza para una sección aislada es de aproximadamente de 1 segundo.

- Colector de polvo utilizando aire comprimido a alta presión : Para efectuar la limpieza de las bolsas, la válvula de disco localizada en cada cámara del plenum debe estar cerrada; la inyección de aire de alta presión proveniente de una válvula selenoide se introduce en la cámara aislada del plenum. El aire así dirigido origina una onda

que flexiona el fieltro de las mangas, provocando que el polvo se desprenda y se deposite en las tolvas de donde es extraído mediante una válvula de descarga adecuada.

En seguida la válvula de disco se abre nuevamente y el flujo de gas continúa a través de esa sección.

En seguida se programa otra sección para efectuar la limpieza reversible; el tiempo de limpieza de este tipo de colectores también es corto, siendo menor de 1 segundo.

fig. 6.6 Colector tipo sacudimiento mecánico.

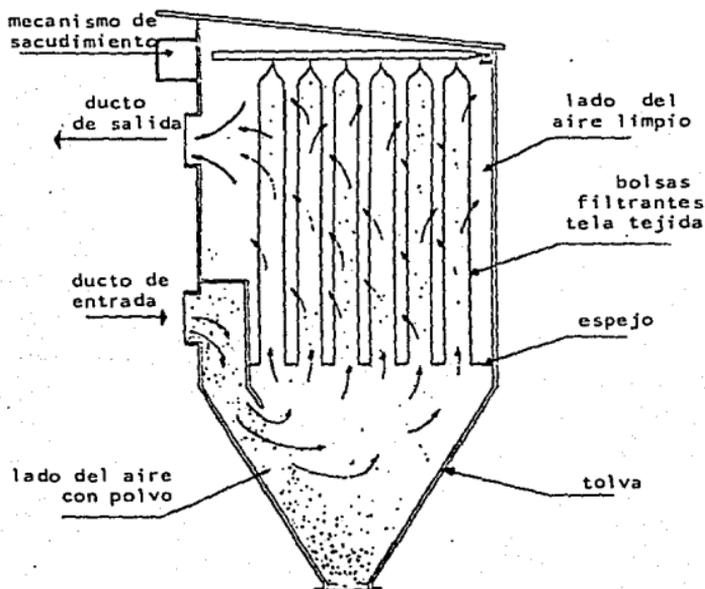
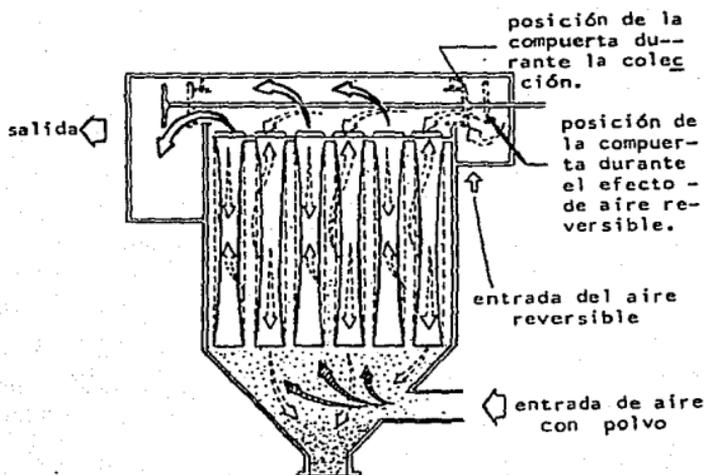


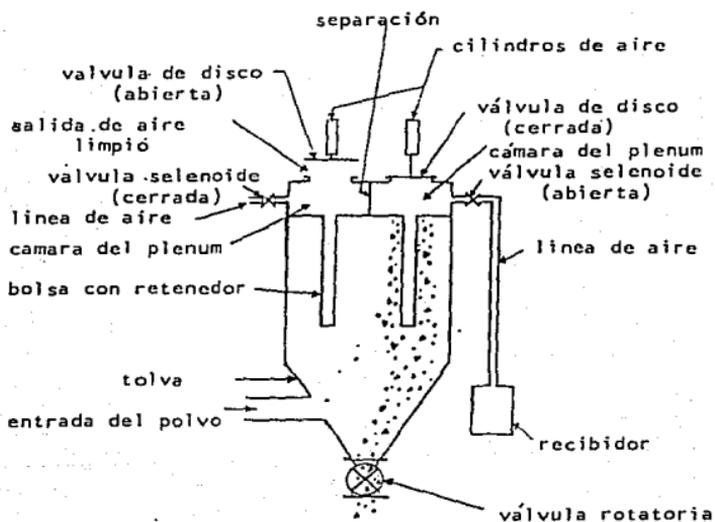
fig. 6.7 Colector tipo aire reversible
a baja presión.



LEYENDA

-  gas sucio
-  aire reversible
-  gas limpio

fig. 6.8 Colector de polvo utilizando aire comprimido a alta presión.



▲ Factores Determinantes que Afectan la Selección de los Colectores de Polvos del Tipo Bolsas

Antes de seleccionar el equipo para un sistema de colección de polvos del tipo de bolsas, es necesario definir los siguientes puntos - por parte del usuario :

- a) deberá describir la aplicación propuesta para el colector, así como los requerimientos del sistema ;
- b) comprender lo que se espera del equipo propuesto.

Por otra parte, el fabricante tomando como base la más completa información proporcionada por el usuario deberá recomendar el equipo que el juzgue más adecuado, notificando todos los requerimientos del colector de bolsas así como la compatibilidad del mismo con el sistema donde va a ser instalado. Asimismo, deberá conocer el tipo de instrumentos y controles requeridos, especificando los requerimientos de servicio y reparación del equipo suministrado.

Debido a que la operación de un colector de polvos del tipo de bolsas es afectada por muchas variables, es importante adquirir información de las siguientes variables :

- a) Flujo de gases
- b) Concentración de los sólidos
- c) Propiedades Químicas y Físicas, tanto del gas como de los sólidos.
- d) Distribución de los tamaños de partícula
- e) Humedad
- f) Temperatura.

a) Flujo de gas.

El flujo real de gas a las condiciones de entrada al colector así como sus variaciones máximas deberán ser establecidas con objeto de seleccionar el tamaño adecuado del colector de polvos así como el equipo complementario que deberá utilizarse. La caída de presión varía al cuadrado del flujo cuando se conservan concentraciones de sólidos constantes; esta última afecta directamente los requerimientos de potencia.

b) Concentración de sólidos.

El peso promedio y los máximos de sólidos contenidos en la corriente, deberán ser establecidos en relación con el volumen de entrada a las condiciones de operación. Este factor influye directamente en la selección del rango de filtrado así como en la caída de presión.

c) Propiedades Químicas y Físicas, tanto del gas como de los sólidos.

La composición de productos químicos presentes debe ser conocida debido a la posibilidad de ataque a la tela u otros componentes del equipo.

La tendencia de los materiales a absorber humedad, deberá ser reconocida, ya sea que sean higroscópicos (absorción del agua de la atmósfera), que tienden a disolverse en ambiente húmedo, o que sean químicamente inestables (tendencia a descomponerse, sublimarse condensar, cristalizar, polimerizar, explotar, etc).

Es de gran importancia, respecto al gas, conocerlo y saber la cantidad de gases combustibles, corrosivos o vapores condensables que es-

tan contenidas a las condiciones de entrada.

En relación con las propiedades físicas de los sólidos, es útil conocer la forma de las partículas (redondas irregulares, del tipo aguja, etc.) y su tendencia a formar aglomerados mayores, así como a desarrollarse y retener cargas electrostáticas que afectan el funcionamiento del filtro. Características de flujo tal como ángulo de reposo, densidad aparente, etc., son otros factores importantes.

d) Distribución de los tamaños de partícula.

Debido a que la caída de presión se afecta directamente con el tamaño de la partícula, es muy importante conocer la distribución del tamaño de la carga de sólidos; este puede ser expresado en términos del diámetro equivalente en micras o del tamaño de la malla.

e) Humedad.

Como se especifica en las propiedades químicas de los materiales y del gas, es importante el contenido de humedad, dado que afecta directamente la colección de polvo del tipo de bolsas, siendo imposible, en algunos casos, utilizar estos con materiales que contengan o tiendan a absorber demasiada humedad, ya que obstruirían completamente las bolsas filtrantes a menos que se sigan procedimientos especiales, como precalentamiento, aislamiento, etc.

f) Temperatura.

Las temperaturas máximas de bulbo húmedo y bulbo seco determinan fundamentalmente la selección del medio filtrante, así como algunos de los materiales de construcción. Las temperaturas mínimas de los casos de alto contenido de humedad, son muy importantes al riesgo de

condensación de vapores que pueden destruir el medio filtrante y -
provocar ataque corrosivo al medio filtrante o materiales de cons--
trucción.

6.6 Equipos Para la Eliminación de Contaminantes por Vfa Húmeda.

Los lavadores de gases son equipos que pueden aplicarse tanto a la
colección de polvos como a la absorción de humos y gases.

Estos equipos colectan los polvos como una solución ó un lodo, el -
cual requiere de un proceso posterior, ya sea para recuperar un pro-
ducto o para disponer de él como un material de desecho.

Las partfculas submicronicas pueden ser colectadas por medio de los
lavadores de alta energia (venturi), mientras que las partfculas cu
yo tamaño varfa entre una y diez micras, se pueden utilizar lavado
res de energia baja, como los lavadores de placas de choque.

Los contaminantes gaseosos pueden separarse de la corriente del aire
por condensación, lavado, absorción o incineración.

Algunas sugerencias para tratar contaminantes geseosos orgánicos pue
de resumirse en :

- vapores presentes en altas concentraciones y con temperatura de
rocio mayor 90°F pueden ser removidos por condensación, ya sea -
por enfriamiento directo ó por presión.
- contaminantes en concentraciones mayores de 1% y solubles en agua,
permiten utilizar este lfquido como medio de lavado.
- contaminantes que contengan peso molecular mayor que el de los
componentes normales del aire, estos pueden ser separados por me
dio de absorción en agua. Generalmente la absorción es práctica
para remover vapores orgánicos con un peso molecular mayor a 45.

Los contaminantes inorgánicos gaseosos pueden separarse de las corrientes de aire por medio de condensación, lavado con líquidos y con absorbentes tales como sílica gel, alumina o carbón activado. El uso de absorbentes para contaminantes inorgánicos tienen una aplicación limitada, así que el lavado y a veces la condensación, permanecen como los principales métodos de tratamiento.

Los lavadores de gases presentan las siguientes características :

- a) La corriente de gases se enfría y se lava simultáneamente ;
- b) Se pueden eliminar tanto gases como partículas ;
- c) Los vapores corrosivos pueden neutralizarse mediante una selección adecuada del líquido de lavado ;
- d) No existe límite en la temperatura y contenido de humedad de la corriente de proceso ;
- e) Los riesgos de manejo de una mezcla de aire con polvos explosivos son reducidos ;
- f) El espacio que ocupa el equipo es moderado ;
- g) La eficiencia varía en función del consumo de potencia ;
- h) El costo inicial es moderado, pero el costo de operación es elevado, especialmente para altas eficiencias , ya que estas requieren un gran consumo de potencia.

La eficiencia de colección en los lavadores de gases varía en un amplio rango dependiendo del tipo de diseño. En general en todos los equipos la eficiencia disminuye rápidamente cuando trabajan con partículas cuyo tamaño oscila entre 1 y 10 micras. Muchos investigadores mencionan que la eficiencia de colección está directamente rela

cionada al consumo de potencia requerida para que la corriente de gas pase a través del equipo.

Ventajas de los colectores húmedos.

1. Alta eficiencia .- Los colectores húmedos pueden ser tan eficientes como un precipitador electrostático.
2. Ahorro de espacio.- Relativamente necesitan menor espacio ; los colectores de alta energía son los que emplean mucho menor espacio que cualquier otro sistema de colección.
3. Los colectores húmedos pueden integrarse como una parte integral del proceso.
4. Tiene grandes ventajas en lo que respecta a peligros de fuego o de explosión que puedan existir con otros medios de colección.
5. Está comprobado que los colectores húmedos son generalmente económicos. En un análisis económico se encuentra que el costo inicial es relativamente más bajo que cualquier otro sistema de colección de tipo seco, tomando como base eficiencias iguales.

-Mecanismos de colección : Cuando se utiliza un líquido para eliminar partículas de una corriente gaseosa, se llevan a cabo principalmente los siguientes mecanismos :

1. Humidificación de las partículas por contacto con pequeñas gotas de líquido
2. Impacto de las partículas húmedas o secas sobre la superficie de colección, seguido de su separación de esas

superficies por medio de un flujo líquido.

- Mecanismos de humidificación de las partículas : Se pueden humidificar las partículas por medio de los siguientes mecanismos :

1. Impacto con un atomizado .- Un rocío dirigido perpendicularmente a la trayectoria de las partículas de polvo - choca contra ellas con una eficiencia proporcional al número de pequeñas gotas y a la fuerza impartida a éstas.
2. Difusión .- Cuando se dispersan las gotas del líquido entre las partículas de polvo, las partículas de polvo se depositan sobre ellas por medio del movimiento Browniano (ó difusión). Este es el principal mecanismo en la colección de partículas submicrónicas.
3. Condensación .- Si se enfría un gas por debajo de su punto de rocío cuando pasa a través de un lavador, tiene lugar la condensación de la humedad del gas, en este caso la partícula de polvo actúa como un núcleo de condensación.

-Mecanismos de impacto :

1. Separación centrífuga .- Las partículas al penetrar al vórtice producido por el flujo de gases son separadas por una fuerza centrífuga y dirigidas hacia las paredes del equipo produciéndose el impacto, y son arrastradas por el líquido de lavado hacia el exterior.
2. Impacto inercial .- La inercia de la partícula provoca que ésta continúe en su trayectoria, lo que permite el

contacto de la partícula con el líquido.

▲ Clasificación de los Diversos Lavadores de Gases .

Los principales tipos de lavadores se clasifican como sigue :

- Lavadores ciclónicos,
- Lavadores de placas de choque,
- Torres empacadas,
- Lavadores tipo venturi.

Lavadores ciclónicos.

Este tipo de lavadores se utiliza para manejar :

- a) Partículas de 1 micra o mayores, obteniéndose eficiencias de 98 a 99%
- b) Para absorber gases muy solubles, tal como el NH_3 .
- c) Para eliminar SO_2 , H_2S y compuestos orgánicos sulfonados, usando como medio de lavado una solución alcalina.

Algunas de las características de operación de estos equipos son las siguientes :

- a) Su consumo de líquido es de 650 a 700 l/min por cada $1000 \text{ m}^3/\text{min}$ de gas saturado, éste es el gasto promedio.
- b) La presión del líquido es de 3.5 a 10 kg/cm^2 , la mayor de estas presiones se usa para la colección de partículas de 1 micrón de diámetro.
- c) La caída de presión varía de 25 a 100 mm c.a. dependiendo de la capacidad del equipo.

Lavador de placas de choque.

Este lavador es una unidad del tipo de baja energía y se utiliza para eliminar partículas de polvo cuyo tamaño varía en un rango entre 2 y 10 micras. En este tipo de lavadores, los gases contaminados primero se humidifican, luego se separan en varias corrientes las cuales pasan a través de los platos donde se lleva a cabo la colección por medio de líquido lavador, además este equipo puede usarse como absorbedor o enfriador de gases, así como una unidad para condensación. La eficiencia de colección es función directa del número de platos o de etapas.

Las condiciones de operación de lavador son :

- a) El consumo de agua de estos equipos oscila entre 250 y 400 l/min. de líquido de lavado, sin embargo, este líquido puede recircularse hasta un contenido de polvo de 25% en peso.

Cuando se utiliza como enfriador o condensador puede manejar gastos de 400 l/min.

- b) La caída de presión varía de 75 a 210 mm de c.a. dependiendo de la capacidad del equipo.

Torres empacadas.

Las torres empacadas se usan para la eliminación de humos y gases contaminantes.

Básicamente una torre empacada consiste en un recipiente vertical en el cual una sección se llenó de empaque, el área que representa este empaque facilita la interacción entre el líquido y el gas. Cuenta además con un eliminador de niebla por el que pasa el gas antes

de salir a la atmósfera.

Las características de operación de estos equipos son :

- a) La velocidad de la corriente de los gases debe ser tal que permita el contacto suficiente y adecuado entre el gas y el medio de lavado, esta velocidad varía entre - 1 y 2 m/seg.
- b) El tipo de empaque debe ser el que proporcione la máxima área superficial con la mínima área libre. Hay que - tener presente que un empaque pequeño ofrece una mayor área de contacto, pero requiere de mayor energía debido a la caída de presión a través de la torre. Al mismo tiempo, este tamaño de empaque requiere una menor altura en la torre.
- c) Los empaques convencionales son silletas Berl, o silletas Intanox y/o los anillos Rashing los cuales pueden ser de cerámica. También se utilizan frecuentemente - otros materiales para los empaques antes mencionados - como lo son la porcelana, carbon activado, acero inoxidable, polipropileno, polietileno, etc.
- d) La eficiencia de estos equipos varía entre 95 y 99 % excepto cuando se trata de absorber vapores nítricos y nítricos, en estos casos la eficiencia es del orden de - 80 a 85 % .

Lavador tipo venturi.

Este equipo opera haciendo pasar el gas contaminado por una garganta venturi, a velocidades de 12 000 - 24 000 pies/min., inyectándose -

antes y despues de la garganta el líquido lavador en cantidades de 5 a 15 gpm.

Por el choque de gas con las gotas del líquido así como por concentración y expansión brusca que hace perder energía al contaminante sólido se logra entonces capturarlo por las partículas del líquido lavador separándolo del gas, así mismo se logra estrecho contacto con el contaminante gaseoso, niebla u olor con el líquido, que permite su separación del flujo gaseoso por dilución, absorción, reacción u otro mecanismo.

A continuación de la garganta se tiene una sección separadora de gotas de líquido arrastrado por el gas. Al pasar el gas contaminado a través del venturi, se consume energía y esto se manifiesta con una caída de presión; en este tipo de equipos la caída de presión esperada oscila entre 5 y 200 in c.a. Para un venturi de dimensiones fijas, al variar el flujo gaseoso y por consecuencia la velocidad, se ocasionan variaciones en la caída de presión obtenida a través del mismo.

Se tiene en la actualidad algunos colectores tipo venturi comerciales constituidos con garganta variable lo cual permite obtener un rango de caída de presión para un volumen dado o cuando se tiene volumen variable se puede ajustar la garganta para dar caída de presión constante.

Las variables que determinan el diseño de un lavador tipo venturi son :

- a) Tamaño de la partícula, distribución y concentración del contaminante sólido.

- b) Grado de colección deseado.
- c) Características del gas o aire.
- d) Características del contaminante.

6.7 Criterios de Diseño y Selección de Equipos para el Control de la Contaminación Atmosférica.

El equipo de control de polvo se encuentra disponible en numerosos diseños que utilizan una gran variedad de principios y criterios, dando como resultado una amplia gama de efectividad, costo inicial, costo de operación, mantenimiento, espacio, arreglo y materiales de construcción.

Cuando no se tiene suficiente experiencia previa sobre algún problema específico, lo más recomendable es consultar y mantener una comunicación estrecha con el fabricante para seleccionar el equipo más conveniente.

Aquí se darán una serie de criterios generales que sirven de base o guía para llegar a la mejor solución de cualquier problema de contaminación. En la fig. 6.9 podemos observar el procedimiento general que se sugiere. En primer lugar, se deberá analizar si se trata de una emisión estandar ó especial.

El tipo de emisión determinará la eficiencia de colección, la cual en cualquier caso deberá cumplir con los reglamentos correspondientes.

Las alternativas de equipo de control son las siguientes :

- Filtros del tipo de bolsas
- Precipitadores electrostáticos

Colectores en húmedo

Colectores mecánicos

Absorbedores, adsorbedores y condensadores.

Desde el punto de vista del proceso, es indispensable conocer las características de la corriente de gases incluyendo : volumen, temperatura, contenido de humedad, corrosividad, olor, viscosidad y presión. Las características de las partículas que se requieren tener presentes para una selección adecuada del equipo son : punto de ignición, distribución de tamaño, abrasividad, naturaleza higroscópica, propiedades eléctricas, carga de polvo, densidad, forma y propiedades físicas. Es de primordial importancia analizar los recursos disponibles en la planta, tomando en cuenta el reprocesamiento de desperdicios, manejo de materiales, restricciones de espacio, recuperación de producto, disponibilidad de agua - energía y recuperación de calor.

Es indudable que para una buena selección de el equipo se deberá tomar en consideración el costo del control de la emisión. Dentro de este punto se deberán incluir los estudios de ingeniería necesarios, terreno, equipo auxiliar, estructura soporte, instalación y arranque del sistema.

En los costos de operación se pueden mencionar el consumo de agua, potencia, materiales, acondicionamiento del gas, mano de obra, impuestos, amortización de la inversión y aprovechamiento del material colectado.

El análisis detallado de todos los conceptos anteriores darán como resultado la selección del sistema de la limpieza más apropiada a cada planta industrial.

De las características mencionadas, las de mayor importancia y que influyen en forma notoria sobre la selección son las siguientes :

a) Concentración y tamaño de la partícula del contaminante : los contaminantes en sistemas de extracción cubren un amplio rango en cargas y en tamaño de partícula. El rango de concentraciones puede ir de 0,24 hasta 48 ó mas granos de polvo por m^3 de aire. En sistemas de transporte a baja presión, el rango usual de las partículas es de 0,5 a 100 ó más micrones.

b) Grado de colección requerida : en este punto se debe tomar una decisión importante para la selección del tipo de colector necesario para realizar un trabajo satisfactorio sobre la aplicación considerada. La evaluación deberá considerar la necesidad de un equipo costoso con alta eficiencia, como por ejemplo un precipitador electrostático; o un equipo costoso moderado de alta eficiencia como un colector de polvo del tipo de bolsas o colectores en húmedo; o unidades primarias de bajo costo, tales como los colectores mecánicos centrífugos (ciclones).

La eficiencia del colector requerido dependerá de la localización de la planta ; la comparación de cantidades de materiales emitidos a la atmósfera con diferentes tipos de colección; la naturaleza del contaminante y el cumplimiento de los reglamentos establecidos.

En la actualidad, las plantas localizadas fuera de las ciudades deben cumplir con las mismas regulaciones que las plantas localizadas en las zonas urbanas.

Para una concentración dada, entre más grande sea el volumen, el equipo tendrá que ser más eficiente. En forma general se puede establecer que el equipo de colección más apropiado es aquel que permita el escape de la menor cantidad posible de contaminantes, siendo razonable la inversión inicial, su mantenimiento y que cumpla con las regulaciones oficiales.

Por supuesto en algunas aplicaciones habrá que sacrificar los costos iniciales y el mantenimiento a fin de satisfacer las limitaciones establecidas, para prevenir daños a la salud y/o al medio ambiente.

- c) Características del aire o de la corriente de gas : - las características de la corriente del gas tienen una marcada influencia sobre la selección del equipo.

Con corrientes de gases que excedan una temperatura de 80 °C, por ejemplo, no se podrán usar colectores de bolsas de algodón estándar; la presencia de vapor o condensación de vapor de agua causará el taponamiento en los colectores de bolsas y colectores centrífugos (ciclones).

La composición química puede atacar el medio filtrante o el metal de los colectores secos y causar condiciones corrosivas extremas cuando se mezcle con agua en

los colectores de tipo húmedo.

- d) Características del contaminante : las características del contaminante se tomarán en cuenta en la selección de los materiales de construcción así como en la selección del equipo.

La composición química puede causar un ataque a los elementos del colector o corrosión en colectores tipo húmedo. Los materiales pegajosos se pueden adherir a los elementos del colector provocando taponamientos de bolsas. La abrasividad de muchos materiales en concentraciones de moderadas a altas causarán un rápido desgaste particularmente en colectores de tipo seco.

- e) Manejo de materiales : los métodos de remoción y disposición de los materiales variará de acuerdo con el material, el proceso, la cantidad involucrada y el diseño del colector. Los colectores en seco pueden descargarse continuamente o por lotes y transportarse a recipientes de almacenamiento.

Los materiales secos pueden crear un problema secundario de polvos cuando se tiene un manejo de materiales inadecuado. En colectores en húmedo se elimina el problema secundario de polvos, sin embargo se presenta el problema de manejo de lodos y de la posible contaminación del agua si ésta no se clarifica de manera adecuada.

CRITERIO DE LA SELECCION Y DISEÑO DE UN EQUIPO DE CONTROL

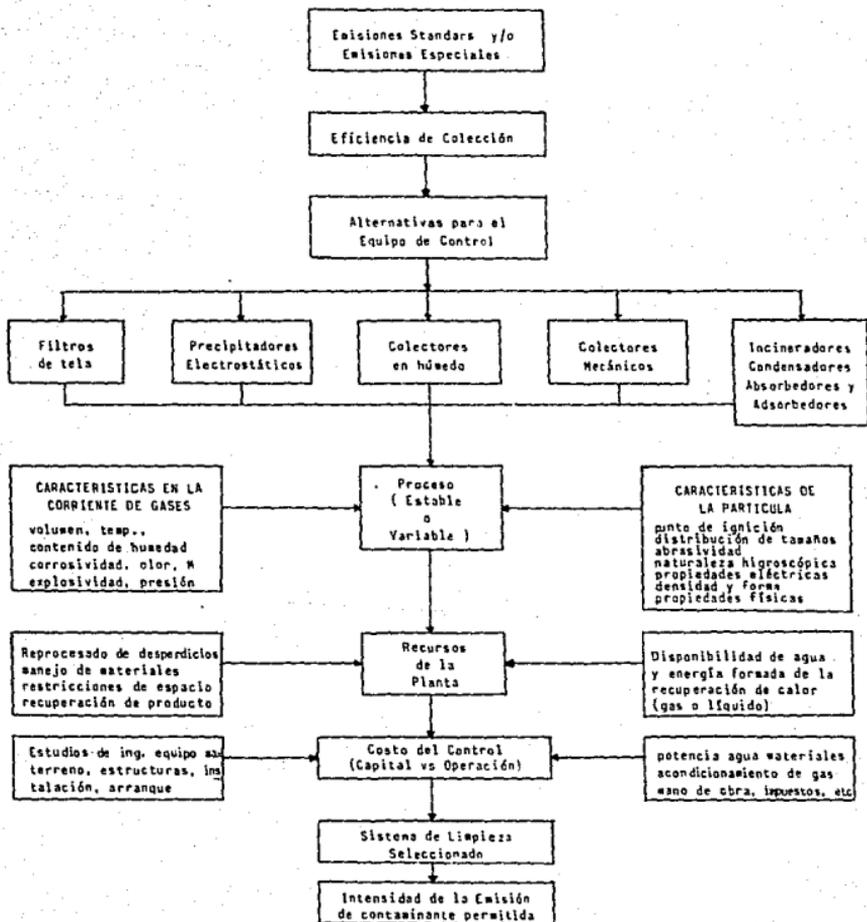


Tabla 6.1 Aplicaciones de colectores de polvos en la industria.

Tipo de ind.	Conc.	Tamaño de la part.	Ciclón	Colector centrifugo de alta eficiencia	Colector humedo	Colector electros.
Química a. manejo de mat.	B	fina	p	rara vez	f	f
b. pulverizado	B	de media a fina	p	ocasionalmente utilizado	f	f
Metal mec. c. emisión del horno	A	de fina a gruesa	f	p	f	NO
Farmacéut. y Aliment. a. mollenda pulverizado etc.	B	de media a fina	rara vez	f	f	NO
Hulera a. horneado de mat.	M	de fina a media	NO	NO	f	NO

A = conc. alta (5 gr/ft³)

B = conc. baja (<2 gr/ft³)

M = conc. media (de 2 a 5 gr/ft³)

p = poco usual. ; f = con frecuencia.

6.8 Control de la Emisión Vehicular en Motores de Gasolina.

Como ya se ha mencionado ampliamente, los automóviles emiten a la atmósfera monóxido de carbono (CO), óxidos de nitrógeno (NO_x), e hidrocarburos (HC), que constituyen los principales contaminantes no visibles que se arrojan a la atmósfera.

La emisión de contaminantes de un vehículo provisto con un motor de combustión interna, proviene de :

- El tanque de la gasolina
- El carburador
- El carter (ó caja del cigüeñal)
- Del escape de la máquina.

La realización de diversas modificaciones del proceso original, tales como las encaminadas a conseguir una combustión más eficaz, y a modificar la evolución de la relación tiempo temperatura de la mezcla pueden desempeñar un papel clave cuando se trata de eliminar las emisiones de el motor de combustión interna.

A continuación se dará una exposición de los principios en que se basan las medidas de lucha contra la contaminación de aire, a nivel vehicular.

- Control de las emisiones por evaporación (provenientes del tanque de gasolina y del carburador).

En principio, las emisiones por evaporación pueden reducirse disminuyendo la volatilidad de la gasolina. Sin embargo, una disminución de la volatilidad del carburante por debajo del intervalo entre 8 y 12 de la presión de vapor de Reid, utilizado generalmente en los cli-

mas templados, obligarfa a realizar una serie de modificaciones en el diseño del carburador y del colector de entrada de aire necesarias cuando se quema un carburante con baja presión de vapor.

Dado el coste considerable que los cambios asociados con una reducción de la volatilidad del carburante ocasionarfan, las técnicas de control de las emisiones por evaporación se han basado en cambios del diseño mecánico. Dos métodos de control de las emisiones por evaporación son el sistema de recuperación de vapor y el sistema de adsorción.

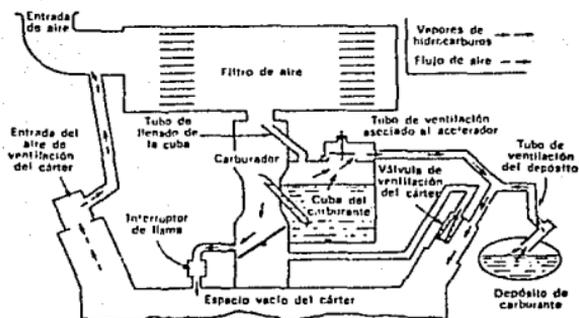
En el sistema de recuperación de vapor, el cárter se utiliza como depósito de los vapores precedentes del depósito de gasolina y del carburador.

La fig. 6.10a muestra los recorridos seguidos por los vapores de hidrocarburos durante la parada y el remojo en caliente. Durante el transcurso de un remojo en caliente, el descenso de la temperatura del cárter produce una reducción de la presión en el mismo, suficiente como para aspirar los vapores producidos. Por consiguiente, durante un remojo en caliente, los vapores del carburador pasan al cárter. El vapor del depósito de gasolina pasa primero a un condensador y a un separador vapor-líquido, desde donde el vapor pasa al cárter y el líquido condensado pasa de nuevo al depósito de la gasolina. Cuando el motor se pone en marcha, los vapores almacenados en el cárter son enviados al sistema de toma de aire por medio del sistema de ventilación positiva del cárter.

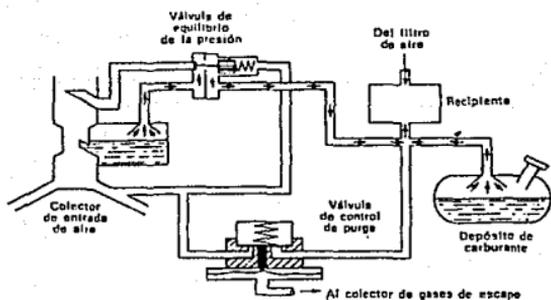
En el sistema de adsorción (o regeneración) un recipiente de carbón activado recoge los vapores y los retiene hasta que puedan ser enviados de nuevo al colector de toma de aire para ser quemados.

Este sistema se ilustra en la fig. 6.10b.

fig. 6.10 Sistema de control de las emisiones por evaporación: a) utilización del espacio vacío del cárter, b) sistema de adsorción y regeneración.



(a)



Caso de remojo en caliente

(b)

Los elementos esenciales del sistema son el recipiente, una válvula reguladora de la presión y una válvula de control de purga.

Durante el transcurso de un remojo en caliente, los vapores de los hidrocarburos del carburador son enviados por la válvula reguladora de la presión hacia el recipiente que contiene el carbón activado. El vapor del depósito de gasolina es enviado a un condensador y a un separador, desde donde el carburante líquido es devuelto al depósito. Cuando el motor se pone en marcha la válvula de control de la presión permite una succión de aire a través del recipiente, arrastrando consigo los hidrocarburos atrapados hasta el colector de toma, para ser quemados posteriormente en los cilindros.

-Control de emisiones del cárter.

El principal objetivo de control de las emisiones del cárter es impedir que los gases de las pérdidas de compresión escapen a la atmósfera.

Todos los sistemas de control utilizan fundamentalmente el mismo método, consiste en reciclar los gases de las pérdidas de compresión desde una bomba de aceite del motor al sistema de toma de aire.

La fig. 6.11 muestra el esquema de un sistema típico. El aire de ventilación es aspirado y dirigido hacia el cárter, desde donde asciende a través de la válvula y el tubo de ventilación para incorporarse finalmente al colector de entrada de aire del motor.

Cuando el flujo de aire a través del carburador es grande, el aire adicional procedente del sistema de ventilación del cárter tiene poca influencia sobre el funcionamiento del motor. Sin embargo, cuando el coche funciona al ralentí, el flujo de aire a través del car-

burador es tan pequeño que los gases de pérdidas de compresión procedentes del cárter podrían modificar la relación de aire-carburante y provocar un ralentí brusco.

Por esta razón, la válvula de control de flujo limita el flujo de gases de ventilación cuando el vacío en la entrada de aire es elevado (velocidad del motor baja) y permite un flujo libre de dichos gases cuando el vacío en la entrada de aire es bajo (velocidad del motor alta). Por consiguiente las velocidades de ventilación son elevadas cuando a la vez el volumen de pérdidas de compresión asociado con altas velocidades es elevado; por el contrario, las velocidades de ventilación son reducidas cuando el motor funciona a baja velocidad.

En general, este principio de control de las emisiones de pérdidas de compresión se llama "ventilación positiva del cárter".

-Control de las emisiones de los gases de los gases.

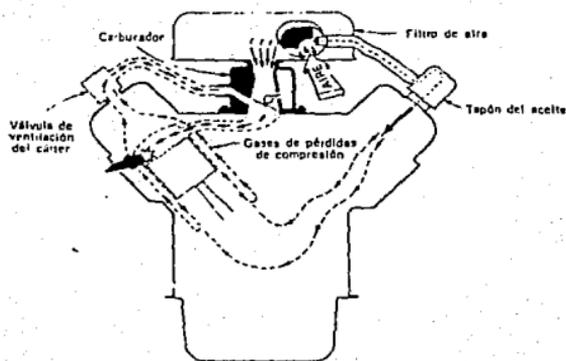
Existen cuatro formas básicas con las que pueden reducirse las emisiones de hidrocarburo monóxido de carbono y óxidos de nitrógeno contenidas en los gases de escape de un automóvil y estas son :

- Modificaciones de funcionamiento en el motor
- Modificaciones en el carburante quemado
- Modificación en el diseño del motor
- Tratamiento de los gases de escape.

Dentro de las modificaciones del funcionamiento de motor de combustión interna convencional se incluyen todos los cambios posibles que no lleven consigo un nuevo diseño del motor.

Como ejemplos de este tipo de modificaciones, pueden citarse los cambios de las relaciones de aire-carburante y del tiempo de encendido del motor. Las modificaciones en el diseño del motor son mucho más costosas de llevar a cabo que las modificaciones de funcionamiento, dado que pueden significar importantes cambios de diversas piezas y, por consiguiente, del equipo de fabricación en serie. La sustitución de la gasolina por otros carburantes de hidrocarburos constituye la tercera gran clase de métodos de control. Si el nuevo carburante puede ser utilizado en un motor sin modificar el coste total de esta alternativa estará relacionado directamente con el carburante utilizado. Último, la cuarta clase de métodos de control comprende el tratamiento de los gases de escape (generalmente asociado con algunas modificaciones de funcionamiento) por medio de reactores colocados en el sistema de escape del automóvil.

fig. 6.11 Sistema de control de emisiones del cárter.



CAPITULO VII
MEDIDAS DE CONTROL

Entre los objetivos fundamentales de la política del Gobierno de la República, está el identificar la problemática, contar con los instrumentos y realizar con la participación de los distintos sectores de la sociedad, las acciones tendientes a prevenir y controlar la contaminación ambiental, preservando los recursos naturales y el equilibrio de los ecosistemas del país.

Sin embargo, es un hecho el que no pueda alcanzarse el éxito total - si no se cuenta con una vigorosa y constante acción ciudadana.

Esta acción ciudadana debe ser orientada para que se sepa en que dirección ir y con que intensidad se debe actuar. La esencia del problema de la contaminación es la deficiente educación y capacitación en lo que respecta a materia de ecología, por todos y cada uno de los habitantes del país.

Como resultado de los trabajos ordinarios de la Comisión Nacional de Ecología (CONADE), han sido propuestas diversas medidas y acciones específicas que sentarán las bases precisas para que en corto y mediano plazos, se logre un pleno control de las fuentes de emisión de contaminantes sin poner en peligro la planta productiva y el empleo, y sin menoscabo de derechos y necesidades de la población.

Este decreto conocido como "Las 21 Medidas" (Diario Oficial del 14 de febrero de 1986), a grandes rasgos comprende:

Fuentes Vehiculares.

Mejoramiento del sistema de transporte colectivo.

Ampliación del sistema de transporte colectivo.

Control de vehiculos automotores.

Mejoramiento de la vialidad.

Substitución de combustibles de automóviles.

Mejoramiento de los requerimientos de operación de los vehiculos nuevos.

Fuentes Industriales y Comerciales.

Cambio de combustibles en la industria termoelectrica.

Cambio de combustibles en giros menores.

Desconcentración industrial.

Fuentes Naturales.

Reforestación.

Control de emisiones antropogénicas indirectas.

Con la introducción de gasolinas con detergente, menor contenido de plomo y la incorporación de nuevos autobuses con motores menos contaminantes, se han reducido, aunque en baja proporción los niveles de plomo y monóxido de carbono que se genera en la ciudad.

La substitución de combustóleo por gas natural en la Termoelectrica del valle de México, el cierre de algunas plantas industriales contaminantes, la introducción de equipo de control y la mejoría de los existentes en las plantas de la industria cementera, han disminuido las emisiones principalmente de dióxido de azufre y de partículas.

La eliminación de tiraderos de basura clandestinos y las acciones de reforestación en el valle, han contribuido a reducir la emisión de partículas suspendidas, los malos olores y las tolvaneras que incrementan los niveles de contaminación atmosférica.

Por otra parte se ha desarrollado un Programa de Contingencias Ambientales que dependiendo del nivel de contaminación, contempla las siguientes acciones :

- Cierre parcial o total de ciertos procesos productivos.
- El restringir la circulación de una cantidad importante de vehículos ya sean estos de origen privado o público.

Sin embargo los niveles de ozono no han sido habatidos e inclusive en algunas Zonas de la Ciudad de México han aumentado senciblemente, principalmente en la Zona Sureste y Suroeste, de hecho el nivel de ozono registrado durante 1986, en algunas ocaciones, fué de hasta 0.441 ppm .

El aumento sensible de ozono en estas zonas anteriormente no afectadas puede deberse a :

- Las variaciones en el equilibrio químico de la atmósfera debido a la difusión y concentración de contaminantes en ciertas zonas, así como a variaciones climatológicas importantes.
- La ausencia de compuestos competidores por el ozono y que favorezcan su eliminación.

- Los oxidos de nitrógeno (producto de una combustión incompleta), están determinando en gran medida las características Fotoquímicas del Valle de México y al estar incrementandose favorecen la formación de ozono.

Por lo que respecta a fuentes fijas se esta reestructurando la regla mentación de emisiones industriales para partfculas y gases.

Adicionalmente se estan otorgando creditos preferenciales para fo--
mentar la desconcentración industrial y para la instalación de equi
pos de control para la contaminación.

Por otra parte se tendra que reforzar la educación ambiental princi
palmente a nivel elemental.

Se ha establecido un programa de vigilancia epidemiológica que con
templa las situaciones de contingencia y alerta en los centros de -
atención de salud a la comunidad.

En base a esto y a estudios particulares que se estan generando con
juntamente con el sector privado, se ha procedido a la revisión de
las normas que rigen la calidad del ambiente, con el fin de adecuar
las para que brinden la mayor protección a la naturaleza, a la comu
nidad en general y particularmente a la población mas sencible.

CONCLUSIONES.

La lectura de los capítulos precedentes puede dar cuenta de la magnitud que ha alcanzado en la Zona Metropolitana de la Ciudad de México las alteraciones en su medio ambiente y la importancia que adquiere, por lo tanto, una gestión ambiental adecuada.

El desarrollo nacional, se sustenta en el aprovechamiento de nuestros recursos naturales para obtener cada vez más y mejores satisfactores; sin embargo, el tratar de alcanzar una mejor calidad de vida tiene como precio, si no se toman las medidas de control adecuadas, una alteración de medio, que identificamos como impacto ambiental.

En la Zona Metropolitana de la Ciudad de México, para que existan acciones reales encaminadas al mejoramiento del ambiente, además de la legislación y reglamentos existentes, se debe otorgar importancia a la preparación de personal técnico, un apoyo mayor y sostenido a la investigación, así como un sistema de planeación conforme al proceso que se ha dado en los últimos tiempos.

Los centros de investigación ecológica y de diversos aspectos del medio ambiente deberán dirigir sus programas a la investigación aplicada, la cual debe sustentarse en un modelo realista que aparte de tomar en cuenta las variables físicas y químicas que afectan el medio ambiente, no olviden relacionar el desarrollo industrial y el crecimiento demográfico que tendrá la Ciudad de México en los próximos años.

Tambien es importante fomentar y cocientizar a la población en general a través de campañas publicitarias y educación a nivel elemental ya que la colaboración de estos ultimos será de gran ayuda para poder encontrar un equilibrio que comparta la importancia del medio ambiente con las exigencias del desarrollo en general.

B I B L I O G R A F I A

1. Adición y reforma a diversas disposiciones de la Ley Federal de Protección al Ambiente.
Diario Oficial de la Federación.
Viernes 27 de enero de 1984 ; p.p. 26-31
2. Barfoot K.M., Vargas C Aburto y McArthur D.J.
Multi-elemental measurements of air particulate Pollution at the site in México City.
Atmos. Environ., 19 (2): 467-471 ; (1984)
3. Calvert Seymour
How to choose a particulate scrubber.
Chem. Eng. 84 (18): 54-68 ; (1977)
4. Carter W.P.L. y col.
Effect of PAN on the initiation of photochemical smog.
Environ. Sci. and Tech. 15 (7): 831-834 ; (1981)
5. Cox R.A. y Penkett S.A.
Oxidation of atmospheric SO_2 by product of the ozone-oleofin reaction.
Nature 230 (231): 2 de Abril de 1971

6. Dmitriv M.T.
Ozone index as integral indicator of the degree of pollution of the atmosphere.
Pollution Abstracts 12 (1) : 31 ; (1981)

7. Escalante Lazutegui C.
Influencia de la turbidez atmosférica en los cambios de la temperatura observados en la Cd. de México durante el presente siglo.
Tesis, Facultad de Filosofía y letras ; Colegio de Geografía UNAM (1969)

8. Finlayson P., Barbara J. and Pitts J.N.
Atmospheric Chemistry : Fundamentals and Experimental Techniques.
John Wiley and Sons ,USA (1986)

9. Glasstone Samuel
Tratado de Química Física.
Editorial. Aguilar , España (1976)

10. Grant F.T.
Couped effects of atmospheric N_2O and O_3 on the earth's climate.
Nature 286 : 589-590 ; (1980)

11. Halt L.H.
Environmen Pollution
Rinchart and Winston,USA (1977)

12. Industrial Ventilation
American Conference of Gouvernamental Industrial -
Hygienist,USA Sixteenth Ed. (1980)

13. Informe sobre el estado del medio ambiente en Méxi-
co .
Secretaria de Desarrollo Urbano y Ecologfa (1986)

14. Jáuregui Ostos E.
Las zonas climaticas de la ciudad de México
Boletín del instituto de geograffa,UNAM 6 ; 47-58
(1975)

15. Johnston H.S. y Col.
Atmos. Chem. and Physics,Proyect Clean Air,Task For
ce Assesments , USA (1970)

16. Kleimant M.T. y Col.
Expousures of human voluneters to a controled atmos
pheric mixture of ozone,sulfur dioxide and sulfuric
acid.
A.H. Indust. Hyg. Assoc.J.,42 (1) : 61-69 ; (1981)

17. Leighton Philip A.
Photochemistry of Air Pollution
Academic Press , USA (1961)

18. Ley Federal de Protección al Ambiente
Diario Oficial de la Federación.
Lunes 11 de enero de 1982 ; p.p. 23-32

19. Ley Federal para Prevenir y Controlar la Contaminación Ambiental.
Diario Oficial de la Federación.
Martes 23 de marzo de 1971 ; p.p. 8-11

20. Licht William
Air Pollution Control Engineering : Basic Calculations for Particulate Collection.
Marcel Dekker Inc.,USA (1980)

21. Ludwig Ernest E.
Applied Process Design for Chemical and Petrochemical Plants.
Gulf Publishing Co. Vol. I ,USA (1971)

22. Mc Murry P.H. y Grosjean D.
Photochemical formation of organic aerosols; growth laws and mechanisms.

- Atmos. Environ., 19 (9): 1445-1451 ; (1985)
23. Moeller Detly
Kinetic model of atmospheric SO₂ oxidations based on published data.
Atmos. Environ., 14 (9) : 1067-1076 ; (1980)
24. Munshi U. y Patil R.S.
A method for selection of air quality monitoring sites of multiple sources.
Atmos. Environ., 14 : 327-338 (1980)
25. Niki H., y Col.
Mechanisms of smog reactions
Adv. Chem., 113 (16) : (1972)
26. Ott W.R.
Concepts of human exposure to air pollution
Environ. Int. 7 (3) : 179-196 ; (1982)
27. Perkins H.C.
Air Pollution
Mc. Graw Hill , USA (1974)
28. Photochemical oxidants and their precursors in the atmosphere ; effects, formation , transport and ab-

- tement.
- Organization for economic co-operation and development (oecd), Paris (1079)
29. Reglamento para la Prevención y Control de la Contaminación Atmosférica Originada por la Emisión de Humos y Polvos.
Diario Oficial de la Federación.
Viernes 17 de septiembre de 1971 ; p.p.2-9
30. Seinfeld John H.
Air Pollution : Physical and Chemical Fundamentals.
Mc. Graw Hill , USA (1975)
31. Springer G.S.
Photochemical ozone and nitric oxide formation in -
air-nitrogen dioxide mixtures containing sulfur or
chlorine.
Atmos. Environ. 14 (10) : 1147- 1157;(1980)
32. Veintiun Alternativas de Control Ambiental.
Diario Oficial de la Federación.
Viernes 14 de febrero de 1986 ; p.p. 12-15